F 1162

KAT

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

54

2354

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
OSMER - CERE
VYMEN - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

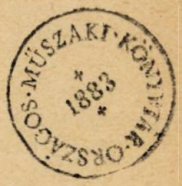
1

ANUL IV
1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE



STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL IV

1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — secretar de redacție.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul IV, nr. 1 1959

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ

Pag.

V. P. CIORNOBROVKIN, Cercetarea complexă a proprietăţilor fontelor .. 7
L. SOFRONI şi C. COSNEANU, Influenţa manganului asupra contracţiei fontelor cenuşii 21
M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, E. FOKT şi T. DULĂMIŢĂ, Caracteristici semiconductoare la aliajele stibiu-zinc 33

METALURGIA PULBERILOR

A. DOMŞA şi A. PÁLFALVI, Cercetări în domeniul obţinerii pulberilor de fier tip Frem 59

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

I. DRĂGAN şi C. RIZESCU, Cercetări asupra posibilităţii de deformare prin laminare a fontelor cu grafit nodular 73

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. ION şi M. SÎRBU, Posibilităţi de preparare a minereurilor de mangan din regiunea Vatra Dornei — Iacobeni pentru fabricarea feromanganului de calitate superioară 83

INFORMAŢII 99

RECENZII 111

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome IV, nº 1 1959

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

Page

V. P. TCHORNOBROVKINE, Etude complexe des propriétés des fontes .. 7
L. SOFRONI et C. COSNEANU, Influence du manganèse sur la contraction des fontes grises 21
M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, E. FOKT et T. DULĂMIȚĂ, Caractéristiques de semi-conducteurs des alliages antimoine-zinc 33

MÉTALLURGIE DES POUDRES

A. DOMȘA et A. PÁLFALVI, Recherches dans le domaine de la production des poudres de fer du type Frem 59

TRAVAIL DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

I. DRĂGAN et C. RIZESCU, Recherches sur les possibilités de déformation par laminage des fontes à graphite nodulaire 73

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. ION et M. SÎRBU, Possibilités d'utiliser les minerais de manganèse de la région de Vatra Dornei — Iacobeni à la fabrication du ferromanganèse de qualité supérieure 83

INFORMATIONS 99

COMPTES RENDUS 111

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том IV, № 1 1959

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Стр.

В. П. ЧЕРНОБРОВКИН, Комплексное исследование свойств чугунов 7
Л. СОФРОНИ и К. КОШНЯНУ, Влияние марганца на усадку серых чугунов 21
М. ПРОТОПОПЕСКУ, Д. ДРИМЕР, Е. ФОКТ и Т. ДУЛЭМИЦЭ, Полупроводниковые характеристики сплавов Sb-Zn 33

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ДОМША и А. ПАЛФАЛВИ, Исследования в области изготовления железного порошка типа Фрем 59

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

И. ДРЭГАН и К. РИЗЕСКУ, Исследования возможности деформирования чугунов с шаровидным графитом путем прокатки 73

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. ИОН и М. СЫРБУ, Возможность обогащения марганцевых руд из района Ватра-Дорней — Якобени для использования в производстве высококачественного ферромарганца 83

ИНФОРМАЦИИ 99

РЕЦЕНЗИИ 111

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CERCETAREA COMPLEXĂ A PROPRIETĂŢILOR FONTELOR

DE

V. P. CIORNOBROVKIN

Filiala din Ural a Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S.

Problema comportării metalului la turnare şi posibilitatea determinării prealabile a acestei comportări, înainte de a turna metalul în formă, încă nu este suficient lămurită. Aceasta se explică prin numărul mare de factori, care acţionează în acelaşi timp asupra proprietăţilor metalului şi prin greutăţile întîlnite la studiul influenţei fiecărui factor în parte, precum şi prin lipsa unei metode eficiente de cercetare, care să permită urmărirea tuturor proceselor fizico-chimice, care au loc în timpul solidificării şi răcirii piesei turnate.

Autorul a propus o metodă complexă de cercetare [1], care dă posibilitatea să se urmărească comportarea metalului turnat în formă, în timpul răcirii lui începînd din starea lichidă şi pînă la temperaturile obişnuite. Metoda complexă de cercetare se bazează pe obţinerea, cu ajutorul unui aparat, a curbelor de răcire, de contracţie şi rezistivitate electrică, care indică proprietăţile metalului turnat în forme, şi comportarea lui în timpul răcirii.

Construcţia aparatului

S-au încercat diferite scheme de lucru ale aparatului. Cele mai mulţumitoare rezultate s-au obţinut cu aparatul arătat în figura 1.

De cadrul aparatului este atîrnată forma *2*, la mijlocul căreia se găseşte un orificiu (picior) prin care se toarnă metalul lichid. Alături de picior se aşază termocuplul *24*. Forma se astupă la ambele capete cu dopuri metalice răcite. Unul din dopuri *4* este fixat de rama *1*, celălalt dop este mobil şi se găseşte în cilindrul *10*. Înainte de turnarea metalului în forme se stabileşte distanţa dintre dopuri la 630 mm, cu ajutorul cîrligului *8* şi al arcului *9*. Dopul mobil prin intermediul cremalierei *5* este unit de axa dinţată *6*, pe care se găseşte sectorul *7*.

Prin intermediul arcului *9* dopul mobil împinge epruveta către dopul fix. Cînd epruveta se dilată, dopul *3* se deplasează, cîrligul *8* cade în jos și sectorul *7* se mișcă încet. Cînd epruveta se micșorează, dopul mobil, împins de arc, se mișcă după epruvetă, din care cauză epruveta se mișcă în sens invers. Dacă

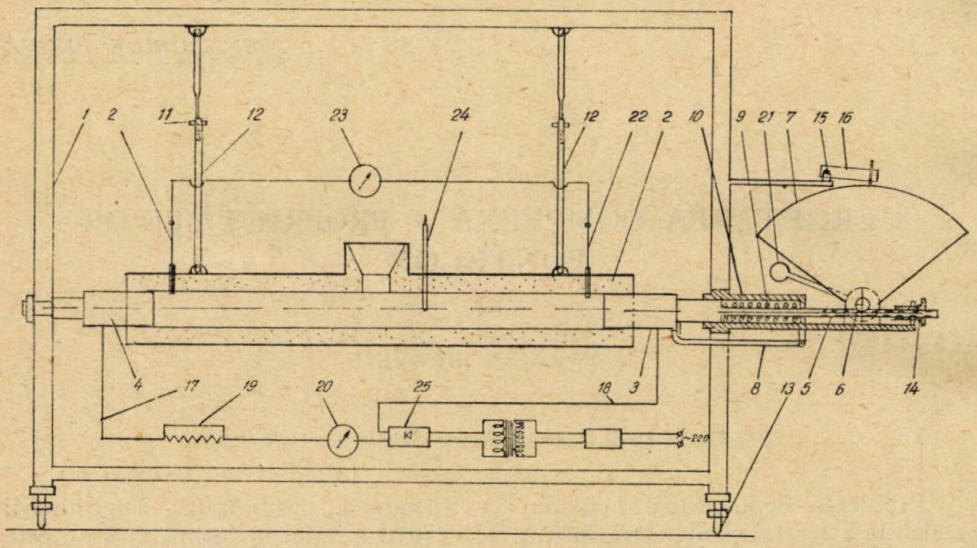


Fig. 1. — Schema aparatului pentru cercetarea complexă a proprietăților metalelor.

1 — ramă; *2* — forme; *3* — dop mobil; *4* — dop fix; *5* — cremalieră; *6* — roată dințată; *7* — sector; *8* — cîrlig; *9* — arc; *10* — cilindru; *11* — șurub de reglare; *12* — bară de atîrnare; *13* — bolț de fixare; *14* — bucșă de reglare; *15* — șurub; *16* — braț alunecător; *17* — *18* — conductori; *19* — reostat; *20* — ampermetru; *21* — contragreutate; *22* — contacte; *23* — milivoltmetru; *24* — termocuplu; *25* — redresor de curent continuu.

epruveta nu prezintă o dilatare inițială, cîrligul *8* trebuie dat jos după turnarea formei.

Deoarece diametrul sectorului este mai mare de 25 ori decît cel al axului, prin variația lungimii epruvetei cu 1 mm, un punct de pe suprafața sectorului se deplasează cu 25 mm. Un astfel de punct, care înscrie variația lungimii epruvetei pe suprafața sectorului, este vîrful unui creion, fixat de brațul *16*, care se deplasează prin intermediul axului pus în mișcare de un motoraș CD-2. Aparatul poate fi folosit pentru înregistrarea cineticii contracției unei epruvete, diametrul căreia poate fi diferit.

Rezistivitatea electrică a fontei, turnată în forma aparatului, se determină prin metoda voltmetru-ampermetru. Curentul electric intră și iese prin dopurile fix și mobil (vezi fig. 1), de care sînt sudați conductorii *17* și *18* conectați la redresorul de curent electric continuu *25*. De un conductor sînt legați în serie reostatul *19* și ampermetrul *20*.

În formă se execută două orificii de 3 mm diametru, la o distanță de 580 mm, în care se introduc două tuburi de porțelan prin care intră două sîrme de 1 mm diametru, ce reprezintă contactele. Capătul sîrmelor intră în formă la o

adîncime de 5—10 mm. Capetele exterioare ale sîrmelor sînt legate de un milivoltmetru, prin intermediul conductorilor.

Prin conductorii *17* și *18*, îndată după turnarea formei, trece un curent electric de 13,1 A și 120 V, prin epruvetă, reostat și ampermetru. Deoarece epruveta prezintă o oarecare rezistență la trecerea curentului, la contactele *22* se formează o diferență de potențial, care este arătată de milivoltmetrul *23*.

Calculul rezistivității electrice specifice a fontei se face după formula

$$\rho = 10^{-6} \cdot \frac{V}{I} \frac{S}{l} \mu \ \Omega \text{ cm},$$

unde ρ — este rezistivitatea electrică,
V — diferența de potențial, V,
I — intensitatea curentului, A,
S — suprafața secțiunii epruvetei, cm^2,
l — distanța dintre contacte, mm.

Variația temperaturii și variația diferenței de potențial se poate înregistra cu un potențiometru autoînregistrator. În acest caz, proprietățile metalului vor fi caracterizate de curbele de răcire, de contracție și rezistivitate electrică, înregistrate automat.

Condițiile de experimentare

Fonta s-a topit într-un cuptor de înaltă frecvență, cu căptușeală bazică și capacitatea de 10 kg.

Experiențele s-au făcut în modul următor: fonta lichidă, supraîncălzită pînă la o anumită temperatură, s-a turnat cu oala în formă, în care în prealabil s-a introdus termocuplul Pt-PtRh încălzit pînă la 900—1000°C. Sudura termocuplului s-a introdus în formă la o distanță de 60 mm de pîlnia de turnare. În unele cazuri, s-a măsurat și temperatura fontei în oală, înainte de turnare.

La începutul turnării fontei în formă s-a dat drumul la cronometru și motorașului aparatului. La terminarea turnării s-a dat drumul și la curentul electric continuu. Cu ajutorul cronometrului s-a determinat viteza de turnare și la fiecare 6—10 s s-au înregistrat datele citite pe galvanometru (temperatura).

Datele s-au înregistrat timp de 30—40 minute, atît cît a durat operația de experimentare, după care motorașul și curentul electric se opresc. După răcirea epruvetei pînă la temperatura camerei, s-a dat drumul din nou curentului electric să treacă prin epruvetă, înregistrîndu-se datele arătate de ampermetru și milivoltmetru. Pe baza datelor obținute s-au trasat curbele de răcire și rezistivitate electrică.

Analiza rezultateler obținute

S-au studiat în felul acesta proprietățile fontei cenușii (3,8%C; 2,2% Si; 0,6% Mn; 0,15% P; 0,03% S) și fontei albe (3,8% C; 0,6% Si; 0,45% Mn; 0,17% P; 0,05% S). Rezultatele sînt arătate în figura 2. Pentru exemplificare, în tabela 1 sînt date rezultatele înregistrării proprietăților fontei cenușii.

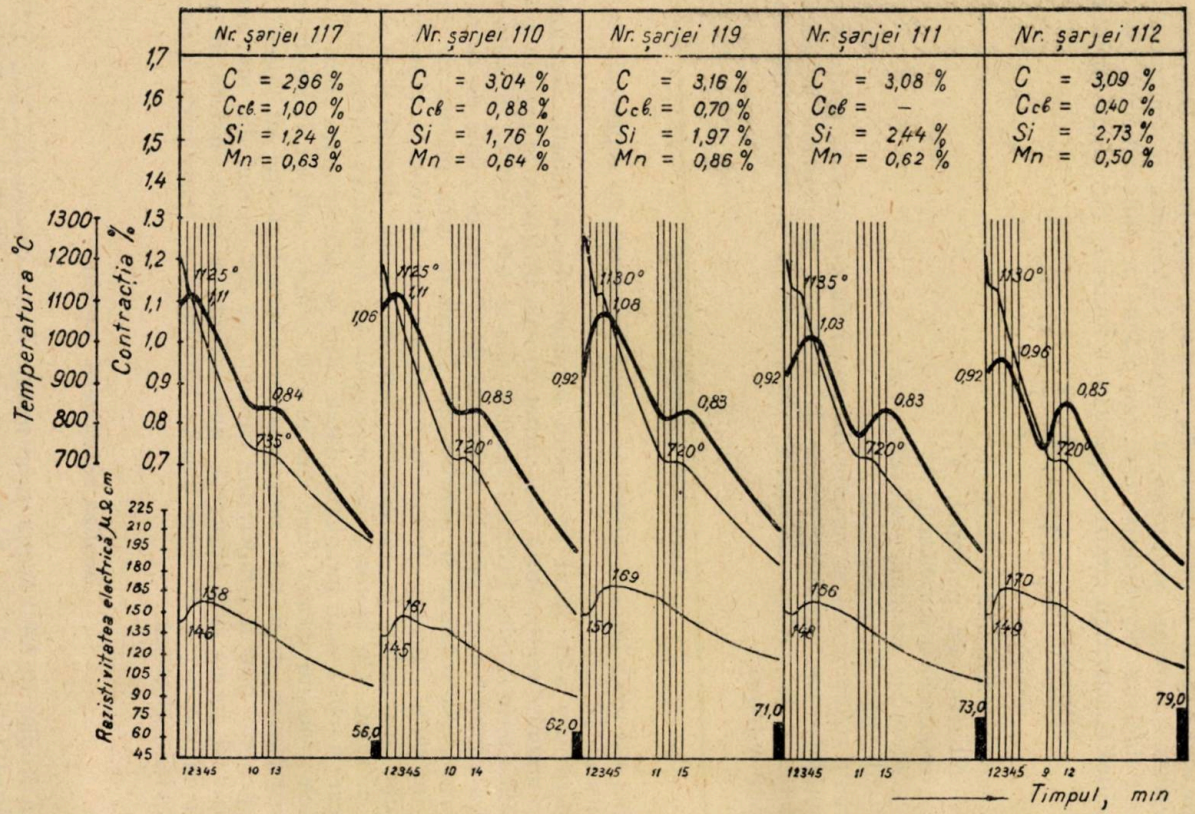


Fig. 2. — Variația curbelor de contracție de temperatură și rezistivitate electrică ale fontelor.

Tabela 1

Timpul de la începutul turnării, min	Temperatura °C	Curentul A	Diferența de potențial mV	Rezistivitatea electrică μΩ cm	Observații
0,12	—	—	—	—	perioada de turnare
0,20	1220	13,1	16,3	149	începutul perioadei a doua
0,30	1195	»	16,2	148	
0,40	1180	»	16,0	149	
0,50	1165	»	16,2	148	
0,60	1150	»	16,3	149	
0,70	1140	»	16,4	151	
0,80	1135	»	16,9	155	începutul perioadei a treia
1,00	1135	»	17,4	160	
1,10	1135	»	18,0	165	
1,30	1135	»	18,5	170	
1,50	1135	»	18,8	173	
1,65	1135	»	18,9	174	
1,80	1135	»	19,2	177	
2,0	1130	»	19,7	181	începutul perioadei a patra
2,20	1120	»	19,9	183	
3,0	1070	»	19,9	183	
4,0	1015	»	19,9	183	
5,0	960	»	19,9	183	
6,0	915	»	19,6	180	
8,0	835	»	19,0	175	
10,00	760	»	18,6	171	
11,00	740	»	18,6	171	
11,25	735	»	18,4	169	începutul perioadei a cincea
11,60	735	»	18,3	168	
12,00	737	»	18,2	167	
12,5	737	»	18,15	166	
13,0	737	»	18,0	165	
13,5	737	»	17,7	164	
14,0	737	»	17,8	163	
14,5	734	»	17,6	160	
15,0	728	»	17,2	157	începutul perioadei a șasea
16,0	710	»	16,9	155	
18,0	670	»	16,3	149	
20,0	645	»	15,4	142	
22,0	620	»	15,0	138	
24,0	595	»	14,0	134	
28,0	545	»	13,9	127	
30,0	525	»	13,5	124	
—	20	»	12,9	87	la temperatura ambiantă

Arătăm că în funcție de transformările fazice, procesul de răcire a fontei este împărțit în șase perioade: 1) de turnare (de la începutul pînă la sfîrșitul turnării); 2) supraeutectică (din momentul terminării turnării și pînă la începerea palierului eutectic); 3) eutectică (de la începutul și pînă la sfîrșitul palierului eutectic); 4) anteperlitică (din momentul terminării palierului eutectic și pînă la începutul palierului eutectoid); 5) perlitică (de la începutul și pînă la sfîrșitul palierului eutectoid); 6) postperlitică (din momentul terminării palierului eutectoid și pînă la temperatura camerei).

În funcție de perioada de răcire, schimbările liniare ale piesei turnate se împart în opt categorii: stare fără contracție, dilatare inițială, contracție anteperlitică totală, contracție perlitică, contracție postperlitică, contracție anteperlitică-liniară, contracție totală și contracția de turnare.

Rezistivitatea electrică a fontei este analizată, de asemenea, în funcție de perioadele de răcire. În acest sens se consideră următoarele caracteristice ale rezistivității electrice a fontei:

1) rezistivitatea electrică a fontei lichide, determinată după turnare, ρ ; 2) rezistivitatea electrică a fontei determinată înainte de dilatarea ei, ρ_d; 3) rezistivitatea fontei, determinată în momentul terminării solidificării, ρ_1; 4) rezistivitatea electrică a fontei determinată la temperatura camerei, ρ_c; 5) valoarea creșterii rezistivității electrice în timpul solidificării fontei, C_s; 6) valoarea micșorării rezistivității electrice în perioada anteperlitică de răcire a fontei, *MRA*; 7) valoarea micșorării rezistivității fontei în perioada perlitică de răcire, *MRP*; 8) valoarea micșorării rezistivității în perioada postperlitică de răcire a fontei, *MRPP*; 9) micșorarea totală a rezistivității fontei în decursul întregului proces de răcire a fontei, *MRT*.

În felul acesta, cu ajutorul cercetării complexe a proprietăților fontelor se poate determina durata diferitelor perioade de răcire, temperatura transformărilor fazice, opt aspecte al schimbărilor liniare și nouă aspecte ale schimbării rezistivității electrice.

Curbele de răcire

Variația temperaturii epruvetelor de fontă este arătată în figura 2 și tabela 2. Durata de turnare a fontei cenușii în formă a fost de 7 s. După 12 s de la începerea turnării, în momentul cînd indicatorul galvanometrului a arătat valoarea maximă, s-a înregistrat temperatura (tabela 1). După aceasta, valorile de pe galvanometru s-au citit din 6 în 6 s. După 54 s de la turnare, s-a observat începutul palierului eutectic, iar peste 681 s începutul palierului eutectoid. Răcirea probei pînă la temperatura camerei a avut loc în timp de patru ore.

Deoarece sudura termocuplului s-a aflat în locul cel mai cald al epruvetei (în centrul epruvetei și în apropierea pîlniei de turnare) sfîrșitul palierului eutectic a corespuns cu sfîrșitul solidificării epruvetei, iar sfîrșitul palierului eutectoid — cu terminarea transformării perlitice. Pornind de la aceasta, procesul de răcire a fontelor s-a și împărțit în cele șase perioade arătate mai sus.

Determinarea precisă a vitezei de răcire a fontelor în timpul turnării ei în formă (în prima perioadă) este foarte anevoioasă. În cazul dat, calculul aproximativ al acestei viteze se poate face în felul următor: conform datelor experiențelor, temperatura fontei în oală în timpul turnării a fost de 1265° C, iar în formă după turnare de 1220° C. Dacă se consideră, că ultima a fost măsurată după 12 s de la începutul turnării, atunci viteza medie de răcire va fi egală cu 225°C/min. Această cifră rezultă din durata de răcire egală cu 12 și nu 7 s, de aceea ea caracterizează doar aproximativ viteza de răcire a fontei în prima perioadă.

Perioada a doua de răcire (supraeutectică) a durat 47 s. Viteza de răcire a fontei în această perioadă a fost de 109°C/min (tabela 2).

Tabela 2

Nr. şarjei	Forma	Diametrul epruvetelor mm	Temperatura de turnare °C	Temperatura °C					Durata, minute Perioadele de răcire						Viteza de răcire °C/min		
				eutectică		maximă	eutectoidă										
				după turnare	la început		la început	maximă	I	II	III	IV	V	Total	perioada		
															II	IV	
159	crudă	30	1320	1220	1135	1135	735	735	0,12	0,78	1,2	9,25	3,25	14,6	109	43	
121	crudă	30	1360	1265	1137	1137	733	733	0,14	1,26	1,35	9,65	2,5	14,9	101	41	

Tabela 3

Nr. şarjei	C_{total}	C_{grafit}	Si %	Durata, min			Dilatare iniţială, %				Contracţie liniară, %					
				perioada de turnare	perioada fără contracţie	perioada dilatare iniţială	înainte de eutectic	eutectică	după eutectic	totală	anteperlitică	perlitică	postperlitică	postperlitică de turnare	totală	contracţia de turnare
159	3,8	3,05	2,2	0,12	0,34	2,3	0,05	0,05	—	0,10	0,27	—0,02	0,85	0,17	1,10	1,00
121	3,8	0,18	0,6	0,14	0,40	2,5	0,02	—	—	0,02	0,91	0,03	0,95	0,89	1,89	1,87

Tabela 4

Nr. şarjei	Durata, minute		Rezistivitate electrică μΩ cm		Creşterea rezistivităţii electrice μΩ cm				Rezistivitate max.	Micşorarea rezistenţei electrice μΩ cm				La temperatura camerei
	până la prima măsurare	până la începutul dilatării	ρ_l	ρ_d	înainte de eutectic	în timpul eutecticului	după eutectic	total		perioada anteperlitică	perioada perlitică	perioada postperlitică	total	
159	0,2	0,4	149	147	8	26	2	36	183	14	9	73	96	87
121	0,2	0,4	144	142	1	1	—	2	144	18	5	66	89	55

În perioada a treia de răcire, foarte importantă din punctul de vedere al formării structurii, s-a produs cristalizarea fontei (solidificare). Deşi are loc o cedare de căldură, temperatura zonei centrale a epruvetei, datorită degajării căldurii de cristalizare, rămîne constantă un timp apreciabil.

Viteza de răcire a fontei în perioada a patra a fost de 43°C/min, iar în perioada a şasea de 3°C/min.

Dacă se compară curba de răcire a fontei albe cu curba de răcire a fontei cenuşii, se poate constata că ele sînt asemănătoare şi că vitezele de răcire ale ambelor fonte sînt apropiate (tabela 2).

Curbele de contracţie

Curba de contracţie a fontei cenuşii (fig. 3) arată că lungimea epruvetei în timpul răcirii suferă schimbări diferite.

În momentul iniţial, un timp foarte scurt, care cuprinde perioada de turnare şi parţial perioada supraeutectică de răcire, lungimea epruvetei rămîne fără schimbare (perioada fără contracţie). După aceasta are loc o dilatare iniţială, urmată de contracţie anteperlitică, dilatare perlitică şi contracţie anteperlitică.

În tabela 3 sînt date valorile acestor dilatări şi contracţii.

Se vede că durata perioadei fără contracţie a fontei cenuşii durează doar 20 s Conform părerii lui A. A. B o c i v a r [2], dilatarea metalului poate începe numai în momentul transformării lui în stare lichid-solid. De aici se poate deduce că în cazul nostru fonta devine lichid-solid peste 20 s. Cu toate acestea, cea mai mare parte a dilatării iniţiale are loc pînă la începutul palierului eutectic, determinată, după cum s-a arătat, în centrul epruvetei. Avînd în vedere aceasta, se poate constata că după 20 s de la turnare în stare lichid-solid se găsesc doar straturile periferice ale epruvetei, care determină caracterul dilatării iniţiale. În ceea ce priveşte zona centrală, aceasta în perioada supraeutectică se găseşte în stare lichidă şi nu are vre-o influenţă în această perioadă asupra dilatării iniţiale.

Prin compararea curbei de răcire şi cea a celei de contracţie; se constată următoarele dependenţe: sfîrşitul palierului eutectic coincide cu sfîrşitul dilatării iniţiale; perioada de contracţie perlitică coincide cu palierul eutectoid de temperatură. Acest lucru permite determinarea practică destul de precisă a duratei de solidificare, iar după începutul contracţiei perlitice — viteza de răcire a epruvetei în perioada a patra. Aşadar, avînd numai curba de contracţie, se pot cunoaşte caracteristici importante ale fontei.

Din rezultatele cercetării contracţiei liniare (vezi fig. 3 şi tabela 3) se vede că dilatarea iniţială la fonta albă este de cinci ori mai mică, iar contracţia anteperlitică de patru ori mai mare decît la fonta cenuşie.

Contracţia perlitică, a fontei albe a fost pozitivă (+ 0,03%), iar a fontei cenuşii negativă (— 0,03%, adică dilatare).

Contracţia postperlitică a fontei cenuşii a fost puţin mai mică (0,85%), decît cea a fontei albe (0,95%).

Aşadar, schimbările liniare ale acestor fonte în timpul răcirii se deosebesc într-o măsură importantă şi deci proprietăţile fontelor se pot caracteriza după aspectul acestor curbe.

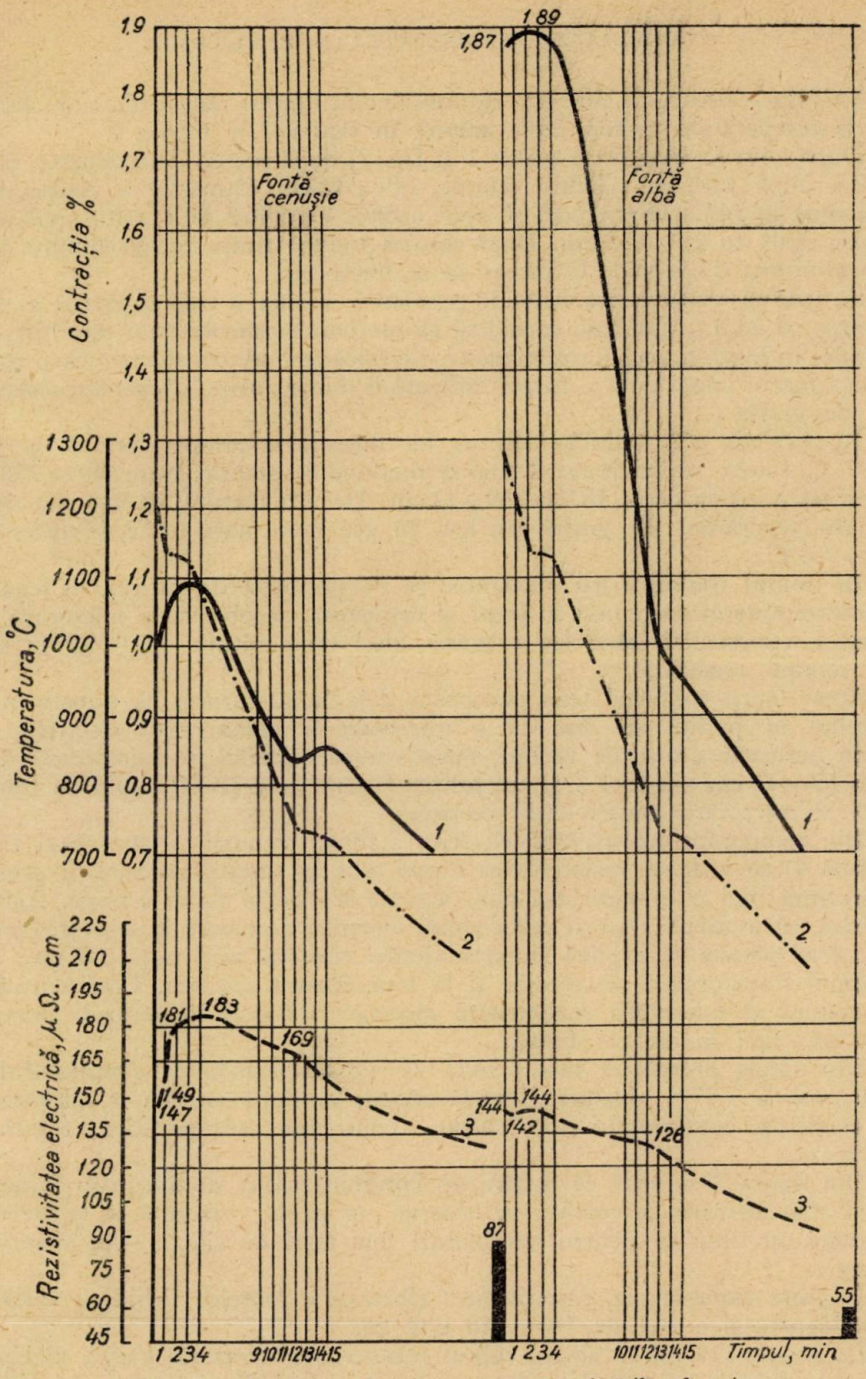


Fig. 3. — Influența siliciului asupra proprietăților fontei.

CURBELE DE REZISTIVITATE ELECTRICĂ

Variația rezistivității electrice ale fontelor în timpul răcirii din stare lichidă pînă la temperatura camerei este arătată în figura 2 și tabela 4.

După cum se vede (vezi tabela 1 și fig. 2) după prima determinare, făcută la 12 s după turnare, ρ lichid este de 149 $\mu\Omega$ cm. După 24 s rezistivitatea scade pînă la 147 $\mu\Omega$ cm (ρ_d) și apoi crește, ajungînd la sfîrșitul palierului eutectic egală cu 181 $\mu\Omega$ cm. După aceasta rămîne timp de trei minute constantă și numai de la 960° C începe să se micșoreze.

Se vede că rezistivitatea fontei în perioadele a doua, a treia și parțial a patra a crescut cu 23,8%. Dacă se consideră că motivul acestei creșteri este formarea grafitului în fontă, atunci și rezistivitatea electrică trebuie considerată ca o caracteristică foarte importantă a fontei, reflectînd dimensiunea și cantitatea separărilor de grafit.

În perioada anteperlitică, deși are loc micșorarea temperaturii de la 1130 la 960° C, totuși rezistivitatea fontei se menține constantă. Între 960 și 735° C, rezistivitatea scade de la 183 la 169 $\mu\Omega$ cm. De aici rezultă, că în fonta solidă creșterea separărilor de grafit are loc, în cea mai mare parte, în intervalul 1130—960°C.

În timpul transformării eutectoide (a 5-a perioadă de răcire), în legătură cu descompunerea austenitei în ferită și cementită, se observă o micșorare mai intensă a rezistivității electrice a fontei, deși temperatura epruvetei în acest timp rămîne constantă.

Acest lucru confirmă teza cunoscută deja în literatură, că transformarea austenitei în perlită are loc cu o micșorare a rezistivității electrice [3].

În perioada a 6-a (de răcire), rezistivitatea electrică se micșorează de la 160 la 87 $\mu\Omega$ cm sau 0,11 $\mu\Omega$ cm pentru fiecare grad (coeficientul de temperatură al micșorării rezistivității electrice).

Din comparația rezistivității electrice a fontei cenușii și albe (vezi fig. 2 și tabela 4) se vede că rezistivitatea fontei albe în timpul cristalizării acesteia nu prezintă nici o creștere așa cum aceasta are loc la fonta cenușie. Aceasta confirmă, că motivul creșterii rezistivității electrice îl constituie separarea grafitului. Prin aceasta se explică și rezistivitatea electrică mai mică a fontei albe în timpul transformării eutectoide și la temperatura camerei. Coeficientul de temperatură al micșorării rezistivității electrice a fontei în perioada postperlitică este egal la ambele fonte.

Din datele prezentate mai rezultă că o dată cu mărirea conținutului de siliciu pînă la 1,97%, dilatarea inițială crește, iar după aceasta se micșorează. Cu creșterea conținutului de siliciu, contracția anteperlitică totală se micșorează.

Din figura 3 se vede că pentru un conținut scăzut de siliciu în fontă, în timpul transformării eutectoide se observă un palier orizontal la curbele de contracție, în timp ce pentru conținuturi mai mari de siliciu — se observă o dilatare.

În toate experiențele, rezistivitatea electrică a fontelor lichide a variat în limite înguste și a fost de 145—150 $\mu\Omega$ cm.

La fontele cenușii cu siliciu ridicat rezistivitatea electrică crește, mai mult în timpul cristalizării fontei, de asemenea este mai mare și la temperatura ambiantă.

CONCLUZII

1. S-a propus o nouă metodă complexă de cercetare a proprietăților metalelor. Ea se bazează pe obținerea, cu ajutorul unui aparat, a trei curbe cinetice: de răcire, de contracție și de rezistivitate electrică, care caracterizează proprietățile metalului și a comportării lui în timpul răcirii sale în formă.

2. S-a stabilit că între viteza de răcire, schimbările liniare și rezistivitatea electrică a fontei turnate în formă există o legătură, care reflectă transformările fazice și structurale, care au loc în timpul răcirii fontei.

3. Curbele de contracție liniară reprezintă o caracteristică foarte importantă a proprietăților fontei; cu ajutorul lor se poate determina viteza de răcire, structura și tendința fontei spre grafitizare, precum și diferitele feluri de contracție.

4. Întrucît dilatarea inițială a fontei, turnată în formă crudă, începe cu mult înaintea palierului eutectic (determinat în centrul epruvetei) se constată, că ea depinde, în primul rînd, de comportarea crustei superficiale și nu de cea centrală.

5. S-a găsit că dilatarea inițială a fontei cenușii este de cinci ori mai mare, iar contracția anteperlitică de patru ori mai mică decît la fonta albă. Contracția eutectoidă la fontele albe este pozitivă, iar la cele cenușii, negativă.

6. Rezistivitatea electrică a fontei albe în timpul transformării eutectice nu variază, în timp ce la fontele cenușii ea crește cu 20—30%, datorită formării și creșterii grafitului lamelar. Acest lucru arată că grafitizarea are loc în timpul solidificării și nu după ea.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЧУГУНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Описан комплексный метод исследования свойств чугуна, основанный на построении при помощи прибора, трех кинетических кривых: охлаждения, усадки и удельного электросопротивления, характеризующих свойства металла и его поведение при охлаждении в форме.

Установлено, что между скоростью охлаждения, линейными изменениями и удельным сопротивлением чугуна, отлитого в форму, существует связь, отражающая фазовые и структурные превращения, имеющие место во время охлаждения чугуна.

При помощи кривых усадки можно определить скорость охлаждения, структуру и склонность чугуна к графитизации.

Показано, что начальное расширение чугуна зависит в первую очередь от поведения поверхностной корки образца. Установлено, что начальное расширение серого чугуна в пять раз больше, а доперлитная усадка в четыре раза меньше, чем у белого чугуна. Белые чугуны имеют положительную эвтектоидную усадку, а серые — отрицательную.

Удельное электросопротивление не изменяется у белого чугуна во время эвтектического превращения, в то время как у серых чугунов оно возрастает на 20—30% в результате образования и роста пластинчатого графита. Это доказывает, что графитизация происходит во время затвердевания.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема прибора для комплексного исследования свойств металлов. 1 — каркас; 2 — форма; 3 — съемная заглушка; 4 — мертвая заглушка; 5 — зубчатая рейка; 6 — зубчатое колесо; 7 — сектор; 8 — крюк; 9 — пружина; 10 — цилиндр; 11 — регулировочный винт; 12 — штанга подвеса; 13 — установочный палец; 14 — регулировочная втулка; 15 — болт; 16 — скользящий рычаг; 17—18 — проводники; 19 — реостат; 20 — амперметр; 21 — противовес; 22 — контакты; 23 — милливольтметр; 24 — термопара; 25 — выпрямитель постоянного тока.

Рис. 2. — Изменение кривых усадки температуры и удельного электросопротивления чугунов.

Рис. 3. — Влияние силиция на свойства чугуна.

ÉTUDE COMPLEXE DES PROPRIÉTÉS DES FONTES

RÉSUMÉ

L'auteur décrit dans ce travail une méthode complexe d'étude des propriétés de la fonte, basée sur le tracé, au moyen d'un appareil, de trois courbes cinétiques: de refroidissement, de contraction et de résistivité électrique, courbes qui caractérisent les propriétés du métal et son comportement pendant le refroidissement dans le moule.

Il a établi qu'entre la vitesse de refroidissement, les changements linéaires et la résistivité électrique de la fonte coulée dans un moule, il y a une relation exprimant les transformations de phase et de structure qui surviennent pendant le refroidissement de la fonte.

A l'aide des courbes de contraction, on peut déterminer la vitesse de refroidissement, la structure et la tendance à la graphitisation de la fonte.

L'auteur montre que la dilatation initiale de la fonte dépend, en premier lieu, du comportement de la croûte superficielle de l'éprouvette. On a trouvé, pour la fonte grise, une dilatation initiale cinq fois plus grande et une contraction antéperlitique quatre fois plus petite que pour la fonte blanche. La contraction eutectoïde est positive pour les fontes blanches et négative pour les fontes grises.

La résistivité électrique de la fonte blanche ne varie pas pendant la transformation eutectique, alors qu'elle augmente de 20 à 30% pour les fontes grises, par suite de la formation et de l'accroissement du graphite lamellaire. C'est ce qui montre que la graphitisation se produit au cours de la solidification.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'appareil pour l'étude complexe des propriétés des métaux. *1*, cadre; *2*, moules; *3*, bouchon amovible; *4*, bouchon fixe; *5*, crémaillère; *6*, roue dentée; *7*, secteur; *8*, crochet; 9, ressort; *10*, cylindre; *11*, vis de réglage; *12*, barre de suspension; *13*, boulon de fixation; *14*, écrou de réglage; *15*, vis; *16*, bras glissant; *17—18*, conducteurs; *19*, rhéostat; *20*, ampéremètre; *21*, contrepoids; *22*, contacts; *23*, millivoltmètre; *24*, couple thermoélectrique *25*, redresseur de courant continu.

Fig. 2. — Courbes de variation de contraction, température et résistivité électrique des fontes.

Fig. 3. — Influence du silicium sur les propriétés de la fonte.

BIBLIOGRAFIE

1. В. П. Чернобровкин, Авторское свидетельство, *10112*, от 26.II.1949.

2. А. А. Бочвар, Н. И. Новиков, Изв. АН СССР, отделение технических наук, *2*, 220 (1952).

3. П. Я. Салдау, Журнал русского металлургического общества, *6*, 66 (1915).

INFLUENŢA MANGANULUI ASUPRA CONTRACŢIEI FONTELOR CENUŞII

DE

L. SOFRONI şi C. COSNEANU

În mod obişnuit, conţinutul de mangan în fontele cenuşii şi modificate se găseşte cuprins între 0,5—1,0%.

Aceasta se explică în cea mai mare parte prin faptul că peste această limită se consideră că manganul duce la creşterea gradului de albire şi la înrăutăţirea prelucrabilităţii fontei. Totuşi, datorită faptului că manganul măreşte rezistenţa la uzură a fontei, conţinutul lui adesea se ridică la 1,5%.

Alierea fontei cu mangan se foloseşte pentru obţinerea fontelor nemagnetice, din care se toarnă piese de utilaj electric şi magnetic. În acest caz, conţinutul de mangan este cuprins între 5,0—12,0 %, în funcţie de grosimea piesei şi proprietăţile necesare. Aceste fonte sînt aliate în afară de mangan, şi cu nichel (9—12%), fontele « nomag », sau cu cupru (1—2%).

Alierea fontei cu mangan se foloseşte de asemenea şi pentru obţinerea fontelor cu rezistivitate electrică ridicată.

De menţionat că turnarea pieselor din fontele aliate cu mangan prezintă destul de mari greutăţi, din cauza fluidităţii scăzute a acestei fonte şi din tendinţa mare spre albire. Din acest motiv, pentru turnarea pieselor cu pereţi subţiri (5—10 mm) se măreşte conţinutul de fosfor din aceste fonte şi se caută a se mări temperatura de turnare, care să fie apropiată de 1400° C.

Pentru înlăturarea albirii se menţine conţinutul de mangan la limita lui inferioară, iar conţinutul de siliciu — la limita superioară, sau se foloseşte adăugarea de aluminiu (0,5—0,9%).

Cu toate acestea măsurile arătate nu duc întotdeauna la rezultate constante şi piesele se obţin cu structură albă sau pestriţă.

În acest caz, piesele cu configuraţie complexă şi cu pereţii cu grosimi diferite prezintă adesea crăpături la rece, cauzate de tensiunile interne cu valori ridicate. În unele cazuri, la conţinuturi ridicate de mangan, piesele se sparg încă în forme.

În literatură lipsesc date privitoare la influenţa manganului asupra contracţiei liniare şi mai ales asupra contracţiei anteperlitice, cu ajutorul cărora să se poată calcula nu numai contracţia de turnare a pieselor, dar şi tendinţa de for-

mare a crăpăturilor la rece. Adesea contracţia de turnare a pieselor turnate din fontă aliată cu mangan se ia egală cu acea a fontelor cenuşii, iar alteori egală cu cea a oţelului manganos.

În lucrarea de faţă se arată influenţa manganului asupra contracţiei liniare libere şi a tendinţei de formare a tensiunilor ţinînd seama de influenţa lui asupra structurii fontei.

METODA DE CERCETARE

Topirea fontei s-a făcut într-un cuptor electric cu arc, cu electrozi orizontali, de capacitate de 5 kg şi căptuşeala bazică, precum şi într-un cuptor cu creuzet cu flacără, basculant, cu capacitate de 150 kg.

S-au studiat două categorii de fonte cenuşii: cu conţinut de fosfor scăzut (0,16—0,20% P) şi cu conţinut de fosfor mai ridicat (0,50—0,55%P), ultimile fiind des folosite în cazul turnării pieselor cu pereţii subţiri. În primul caz, compoziţia fontei folosită în încărcătură a fost: 3,20—3,60% C; 2,70—2,90% Si; 0,4—0,50% Mn; 0,15—0,18%P; 0,022—0,0300% S. În cazul al doilea, 3,0—3,40% C; 2,1—2,3% Si; 0,25—0,30 % Mn; 0,50—0,55% P; 0,035—0,06% S.

Conţinutul de mangan s-a variat prin introducerea în cuptor, în timpul topirii fontei, a unei cantităţi corespunzătoare de feromangan (84 % Mn, 1,5% C; 1,8% Si).

Temperatura fontei s-a măsurat cu un termocuplu Pt-PtRh.

Contracţia liniară liberă s-a determinat cu ajutorul unui aparat special construit [1]. Temperatura de turnare a probelor a fost de 1300—1320° C. Pentru determinarea durităţii s-a folosit bila de diametru 5 mm şi sarcina de 1750 kg.

REZULTATELE OBŢINUTE

În tabela 1 este dată compoziţia chimică a fontelor studiate, cu conţinut scăzut de fosfor, iar în tabela 2 compoziţia chimică a fontelor cu fosfor mai ridicat. După cum se vede, primele au un caracter eutectic, iar ultimele sînt hipoeutectice, avînd un conţinut mai scăzut de carbon şi siliciu.

Tabela 1

Nr. şarjei	Compoziţia chimică, %					$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ %	C+Si %	Structura masei metalice de bază
	C	Si	Mn	P	S			
2	3,34	2,85	0,47	0,19	—	4,340	6,19	perlită+foarte puţină ferită
32	3,16	2,88	0,57	0,18	0,024	4,180	6,04	perlită+foarte puţină ferită
33	3,28	2,88	2,90	0,18	0,027	4,300	6,16	perlită+cuiburi de carburi
5	2,79	2,75	3,11	0,16	0,025	3,760	5,54	perlită+cuiburi de carburi
12	2,80	2,75	4,80	0,14	0,024	3,760	5,55	martensită+ austenită + carburi
34	3,08	2,79	4,85	0,16	0,025	4,064	5,87	martensită+ austenită + carburi
35	3,16	2,70	6,85	0,20	0,026	4,128	5,86	austenită+carburi
36	3,31	2,77	8,10	0,23	0,022	4,310	6,08	« «
37	3,44	2,65	9,40	0,20	0,030	4,390	6,09	« «
38	3,42	2,64	9,05	0,20	0,027	4,366	6,08	« «
39	3,40	2,71	9,65	0,20	0,030	4,370	6,11	« «
40	3,16	2,78	14,35	0,22	0,025	4,156	5,94	« «

Tabela 2

Nr. șarjei	Compoziția chimică, %					$C+\frac{1}{3}(Si+P)$ %	C+Si %	Structura masei metalice de bază
	C	Si	Mn	P	S			
22	2,85	2,13	1,14	0,50	—	3,735	4,98	perlită+eutectic fosforos, rețea discontinuă
16	2,97	2,30	1,42	0,54	0,050	3,910	5,27	perlită+eutectic fosforos, rețea discontinuă
24	3,02	1,98	2,96	0,54	—	3,860	5,00	perlită fină+eutectic fosforos, rețea discontinuă
17	2,90	2,08	3,13	0,52	0,052	3,770	4,98	perlită fină+foarte puține carburi+eutectic fosforos
25	3,09	1,94	4,24	0,55	—	3,920	5,03	carburi+eutectic fosforos+perlită fină
27	2,92	2,12	4,70	0,49	—	3,690	5,04	carburi + perlită fină + eutectic fosforos
28	2,95	1,86	5,80	0,55	—	3,750	4,81	martensită + perlită + eutectic fosforos
18	3,00	2,22	6,52	0,55	0,060	3,920	5,22	martensită + carburi + eutectic fosforos
31	3,11	2,50	7,41	0,54	—	4,120	5,61	austenită + carburi + eutectic fosforos
19	2,95	1,91	8,02	0,53	0,045	3,760	4,86	» » » »
20	2,98	2,04	9,65	0,50	0,038	3,820	5,02	» » » »
30	3,46	2,08	13,79	0,52	—	4,330	5,54	» » » »
21	3,10	1,91	14,68	0,52	0,035	3,910	5,01	» » » »
26	3,44	1,92	15,11	0,53	—	4,260	5,36	» » » »

În tabelele 3 și 4 sînt arătate variația contracției liniare libere, a conținutului de grafit și a durității în funcție de conținutul de mangan din ambele serii de fonte.

Tabela 3

Nr. șarjei	C_{gr} %	HB	Contracția, %		
			Dilatarea inițială	Contracția anteperlitică	Dilatarea eutectoidă
2	2,71	143	0,200	0,430	0,190
32	2,38	207	0,345	0,480	0,020
33	2,38	255	0,305	0,530	0,120
5	2,39	229	0,220	0,570	0,080
12	2,05	235	0,220	0,470	0
34	1,92	245	0,290	fără transformare perlitică	
35	1,93	255	0,350	» »	»
36	1,75	285	0,465	» »	»
37	1,30	363	0,550	» »	»
38	1,35	363	0,675	» »	»
39	1,53	415	0,470	» »	»
40	0,47	477	0,085	» «	»

Tabela 4

Nr. șarjei	C_{gr} %	HB	Contracția, %		
			Dilatarea inițială	Contracția anteperlitică	Dilatarea eutectoidă
22	1,44	255	0,215	0,515	0,015
16	1,54	285	0,140	0,440	0,020
24	1,07	285	0,395	0,585	0
17	1,10	285	0,310	0,500	0,010
25	1,19	363	0,380	0,675	0
28	0,77	415	0,270	0,570	0
18	0,80	415	0,460	1,040	0
31	0,84	415	0,320	fără transformare perlitică	
19	0,75	415	0,320	» »	»
20	0,29	477	0,160	« »	»
30	0,17	555	0,145	» »	»
21	0,15	555	0,055	» »	»
26	0,30	477	0,075	» »	»

După cum se vede, o dată cu creșterea conținutului de mangan, pînă la 5% în cazul fontelor cenușii obișnuite, cu un conținut scăzut de fosfor, dilatarea inițială variază într-o măsură mică, avînd doar tendința de mărire. Pentru conținuturi de 7—9% se observă o mărire însemnată a dilatării inițiale (de peste două ori), după care urmează o micșorare bruscă a ei (fig. 1, curba 1). La fontele cenușii cu conținutul în fosfor mai ridicat se observă de asemenea o mărire importantă a dilatării inițiale, însă pentru conținuturi mai mici de mangan (3—6% Mn), după care urmează o micșorare bruscă a dilatării, ca și în cazul precedent. În intervalul arătat, dilatarea inițială are valori în medie de 0,45% și chiar mai mult, adică crește de peste două ori.

Contracția anteperlitică, pentru conținuturi de mangan cuprinse între 0,5—3,0% crește lent (tabela 3 și 4, fig. 2), iar pentru valori mai mari de 4% Mn se observă o creștere bruscă a acesteia. Fontele, începînd cu conținuturi mai mari de 5—6% Mn, nu mai arată nici un palier eutectoid, contracția continuîndu-se cu aceeași viteză și la temperaturile mai joase decît cele eutectoide, corespunzătoare fontelor cenușii nealiate (fig. 3 și 4).

După cum se vede din figurile 3 și 4, la conținuturi scăzute de mangan (curbele 1), se observă o dilatare în timpul transformării eutectoide. Cu creșterea conținutului de mangan, dilatarea nu numai că se micșorează (tabela 3 și 4), dar dispare complet.

Din figura 3 și tabela 3 se vede de asemenea că la fontele cenușii cu un conținut scăzut de fosfor, dilatarea eutectoidă se menține pînă la conținuturi mai ridicate de mangan, decît în cazul fontelor cu fosfor mai ridicat (fig. 4 și tabela 4). Aceasta se explică prin influența fosforului, care stabilizează perlita, micșorînd prin aceasta dilatarea din zona temperaturilor perlitice. Se mai constată că viteza de contracție, atît anteperlitică cît și cea postperlitică este mai mică în cazul fontelor fosforoase, ceea ce se explică prin prezența eutecticului fosforos.

Manganul, mărind într-o mai mare măsură contracția anteperlitică (prin mărirea vitezei de contracție a fontei în acest interval de temperatură) decît

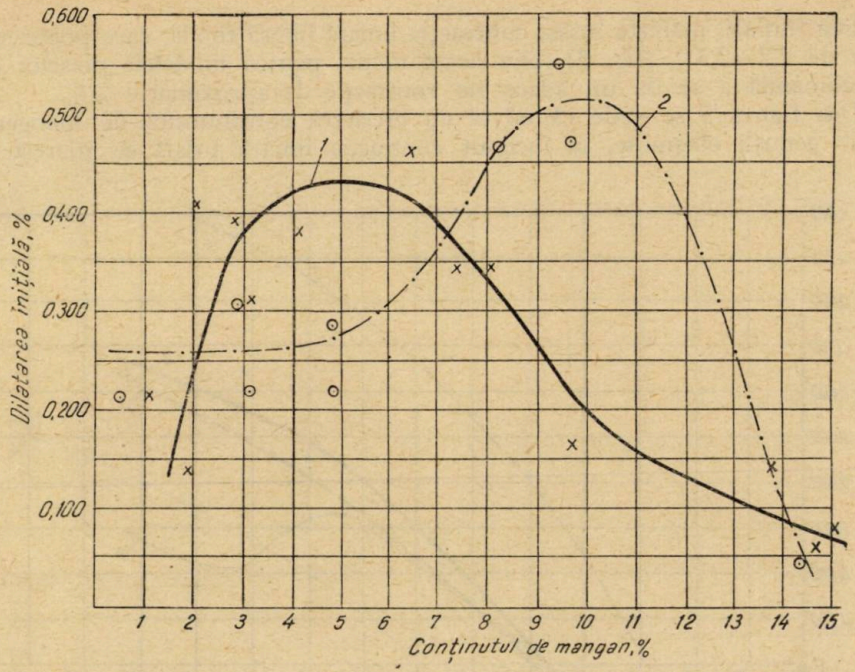


Fig. 1. — Influența manganului asupra dilatării inițiale a fontei cenușii. *1* — fonte cu conținut scăzut de fosfor (vezi tabela 1); *2* — fonte cu conținut de fosfor mai ridicat (vezi tabela 2)

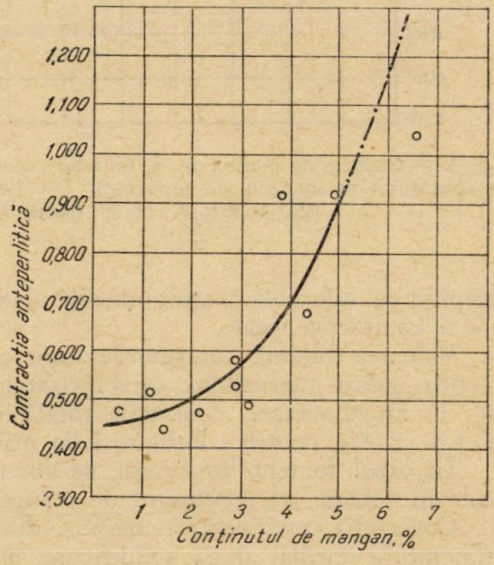


Fig. 2. — Variația contracției anteperlitice în funcție de conținutul de mangan.

dilatarea inițială, mărește însăși contracția liniară liberă totală, care poate atinge valori de 2,2—2,5% (fig. 5). Din acest motiv, pentru modelele pieselor mari se recomandă a se da un adaos de contracție de aproximativ 2%.

Din figura 5 se vede că odată cu creșterea conținutului de mangan, la fontele cenușii obișnuite, la început contracția liniară totală se mărește, iar

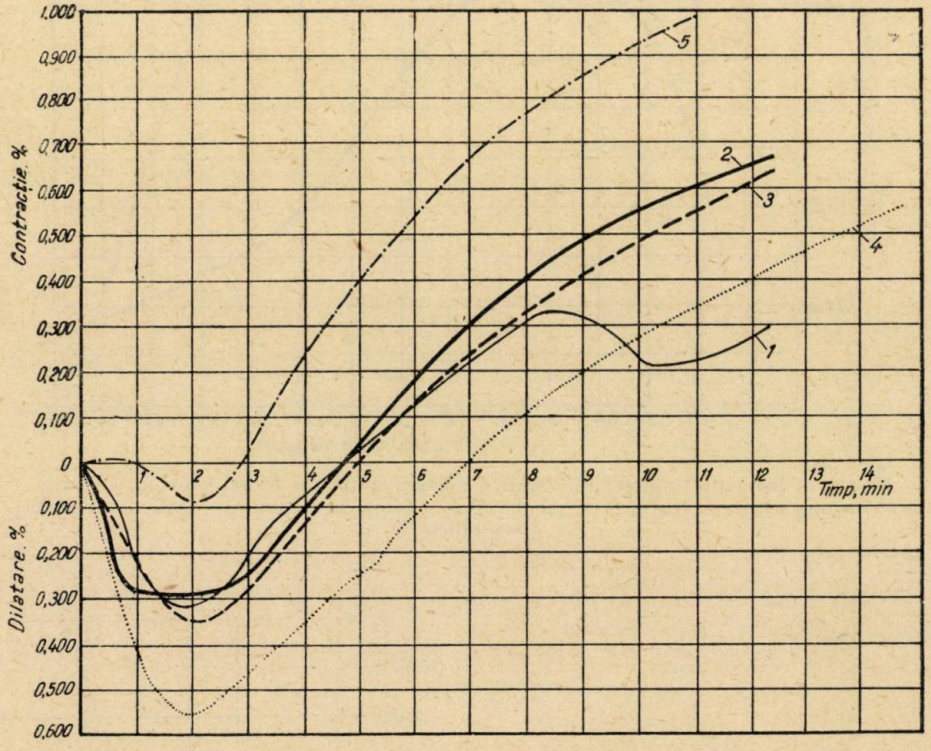


Fig. 3. — Curbele de contracție a fontelor cenușii cu conținut scăzut de fosfor în funcție de conținutul de mangan (în procente). *1* — 2,90 (șarja 33); *2* — 4,85 (șarja 34); *3* — 6,85 (șarja 35); *4* — 9,40 (șarja 37); *5* — 14,35 (șarja 40).

începînd cu valori ale conținutului de mangan mai mari de 5% are loc o micșorare a contracției totale.

Valoarea minimă corespunde unor conținuturi de mangan cuprinse între 9—10% adică intervalului, caracterizat de o dilatare inițială maximă a fontelor (fig. 1). După aceasta, contracția totală liberă crește din nou, atingînd valori de 1.8—2,0%, pentru conținuturi de mangan egale cu 14—15%.

În cazul fontelor fosforoase se observă o mărire continuă a contracției totale în funcție de conținutul de mangan (fig. 5, curba 2).

Contracția anterperlitică mare și dezvoltarea ei intensivă în intervalul de temperatură imediat după solidificare, în cazul fontelor cu conținut ridicat de

mangan (peste 10%), duce la formarea crăpăturilor la cald în piesele turnate.

Situația este cu totul alta la conținuturi mai joase de mangan, unde, datorită dilatării inițiale importante, tendința de formare a crăpăturilor la cald este mică, întocmai ca la fontele cenușii obișnuite.

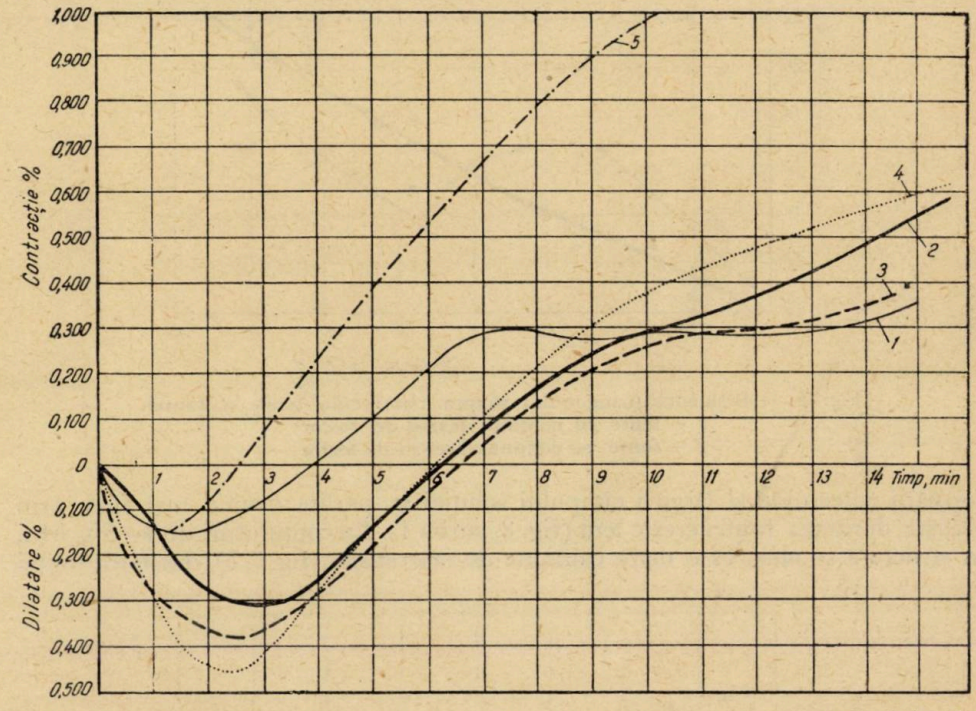


Fig. 4. — Curbele de contracție a fontelor cenușii cu conținut mai ridicat de fosfor în funcție de conținutul de mangan (în procente). *1* — 1,42 (șarja 16); *2* — 3,13 (șarja 17); *3* — 4,24 (șarja 25); 4 — 6,52 (șarja 18); *5* — 13,79 (șarja 30).

Evident, explicarea influenței atît de complexe a manganului asupra contracției libere a fontelor cenușii, trebuie să se facă ținînd seama de schimbările structurale ce au loc.

După cum se știe [2] manganul se dizolvă nelimitat atît în fonta lichidă, cît și în cea solidă, formînd soluții lichide și soluții solide cu ferita și cementita, fără să formeze noi componenți structurali.

Cu creșterea conținutului de mangan în fontele studiate, se micșorează gradul de grafitizare, fonta devenind din ce în ce mai albă (fig. 6). Aceasta se explică prin faptul că manganul formează carburi, cantitatea cărora crește odată cu mărirea conținutului de mangan. Conținutul de grafit în fontele sărace în fosfor este mai mare decît în fontele fosforoase, deoarece în ultimul caz suma C + Si este mai mică. În afară de aceasta, un rol oarecare îl joacă și fosforul, care mărește cantitatea de cementită legată din fontă.

După cum se vede, fontele cu un conţinut ridicat de mangan au aproape tot carbonul legat (fig. 6).

Analizînd microstructurile fontelor studiate (fig. 7) se constată că odată cu creşterea conţinutului de mangan, datorită micşorării temperaturii trans-

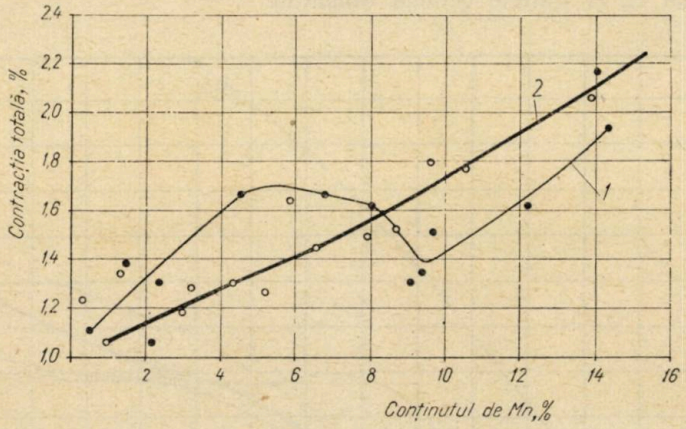


Fig. 5. — Influenţa manganului asupra contracţiei totale a fontei.
1 — fonte cu conţinut scăzut de fosfor;
2 — fonte cu conţinutul mărit de fosfor.

formării eutectoide şi lărgirii cîmpului soluţiei γ, perlita devine mai fină, prin aceasta duritatea fontei creşte lent (fig. 8, curba 1). La conţinuturi de 4—5% Mn, în structură se observă o mare cantitate de martensită (fig. 7 *b*), duritatea fontei

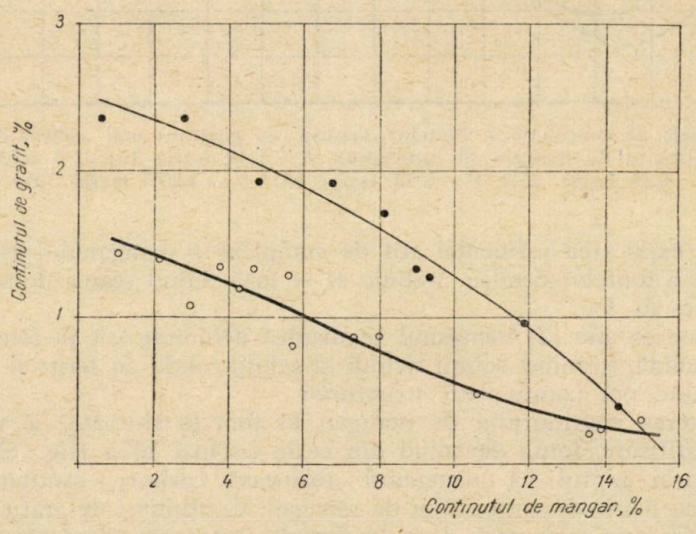


Fig. 6. — Influenţa manganului asupra conţinutului de grafit.
●● — fonte cu conţinut de fosfor scăzut; ○○ — fonte cu un conţinut mai ridicat de fosfor.

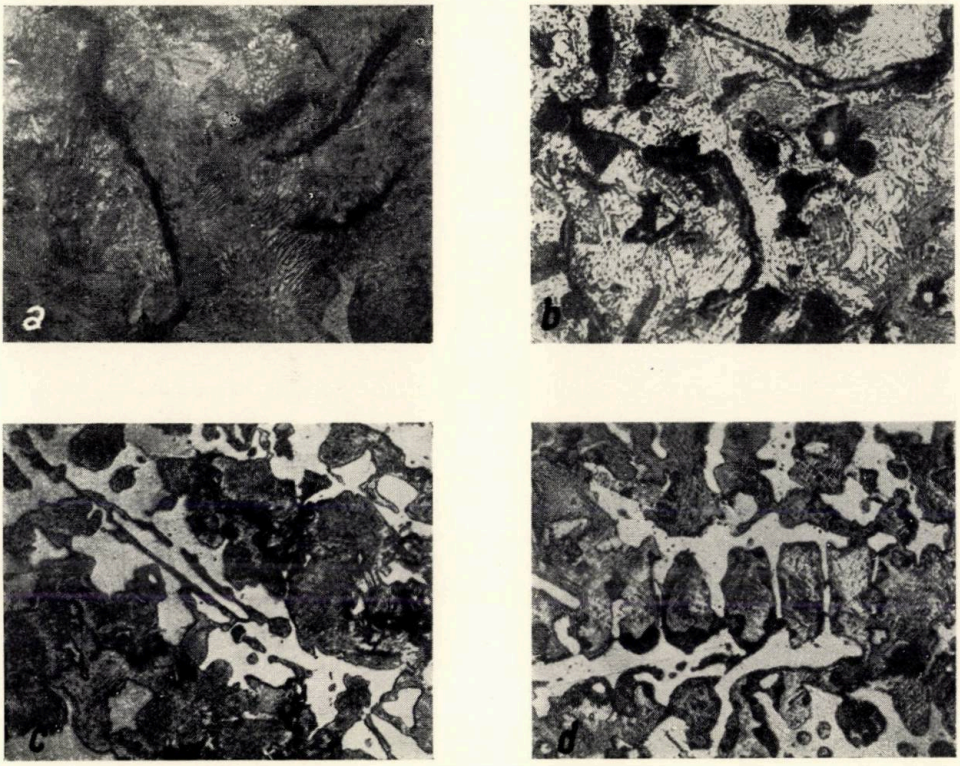


Fig. 7. — Schimbarea structurii fontelor cenușii în funcție de conținutul de mangan (× 100, atac nital).

a — șarja 32; *b* — șarja 34; *c* — șarja 36; *d* — șarja 40.

fiind aproximativ de 250 H_B. În continuare, odată cu creșterea conținutului de mangan, structura devine austenitică, cu o cantitate tot mai mare de carburi, pînă ce la sfîrșit, devine albă (fig. 7 *c* și *d*).

Cantitatea de carburi crește intensiv începînd de la conținuturi de mangan cuprinse între 8—9%, prin aceasta duritatea fontei crește brusc, atingînd valori de pînă la 450 H_B.

În cazul fontelor cenușii cu conținut scăzut de mangan, lamelele de grafit sînt uniform răspîndite în masa metalică de bază, avînd grosimi și lungimi medii.

Fontele cenușii cu conținut ridicat de fosfor, prezintă în structură incluziuni de eutectic fosforos, care se găsesc sub forma de rețea discontinuă.

Lamelele de grafit sînt scurte și rotunjite la vîrfuri, asemănătoare cu cele de la fontele modificate.

La conținuturi mici de mangan structura masei metalice este perlitică. O dată cu creșterea conținutului de mangan, perlita devine mai fină (fig. 9 *a* și *b*). Începînd cu conținuturi de mangan cuprinse între 3—4%, în structura fontei cenușii apare cementită, cantitatea căreia crește continuu o dată cu mărirea conținutului de mangan (fig. 9 *b*, *c*, *d* și *e*). Martensita apare în structură la conținuturi de aproximativ 6% Mn (fig. 9 *c*).

În acest interval se observă și o creștere continuă a durității fontei (de la 270—280 H_B pentru conținuturi de pînă la 2% Mn, la 550 H_B și peste, pentru conținuturi de 14—15% Mn).

Din figura 8 se vede că duritatea fontelor din seria a doua este mai ridicată, decît a celor din prima serie, ceea ce se explică prin prezența eutecticului fosforos.

În fontele cu fosfor mai ridicat duritatea crește chiar de la conținuturi mai mici de mangan, ceea ce se explică prin tendința mai mare de albire a acestor fonte, datorită sumei C + Si mai scăzute și a prezenței eutecticului fosforos.

Așadar, din datele prezentate mai sus, rezultă că manganul, în cazul fontelor studiate, micșorează gradul de grafitizare a fontei, mărind prin aceasta cantitatea de carburi (fig. 6 și 8). Acest lucru este confirmat de studiul microstructural al fontelor. Creșterea dilatării inițiale a fontelor pentru conținuturi ridicate de mangan (8—10%, în cazul fontelor cenușii obișnuite și 4—5%, în cazul fontelor cenușii fosforoase) nu poate fi explicată cu ajutorul variației structurii. Într-adevăr, odată cu creșterea conținutului de mangan crește gradul de albire a fontei și, în consecință, nu sînt condiții de dezvoltare a dilatării inițiale, care este provocată de obicei de un proces de grafitizare, adică contrar procesului de albire.

În intervalul 8—10 % Mn, în cazul fontelor sărace în fosfor se observă o creștere însemnată a cantității de cementită (carburi), ceeace se poate observa din variația curbei de duritate (fig. 8, curba 1).

În acest caz, este greu de a găsi vre-o corespondență între aceste două caracteristice.

Este de asemenea greu de găsit vre-o relație dintre conținutul de mangan și centrele de grafitizare. În literatură se arată [2], că în cantități mici (0,3—0,5%), manganul favorizează întrucîtva grafitizarea, ceea ce se explică prin formarea unor compuși de tipul MnO și MnS, care joacă rolul de centre de grafitizare.

La conținuturi mari de mangan este greu de presupus un proces intensiv de formare a centrelor de grafitizare și mai ales în limitele cărora le corespunde o dilatare inițială maximă.

De asemenea, în condițiile de creștere a conținutului de mangan, este greu de presupus o micșorare a stabilității carburilor și deci, o descompunere a lor, ceea ce inevitabil ar duce la mărirea importantă a dilatării inițiale.

În momentul de față, clarificarea influenței manganului asupra dilatării inițiale a fontelor cenușii necesită încă studii suplimentare, care să ia în consi-

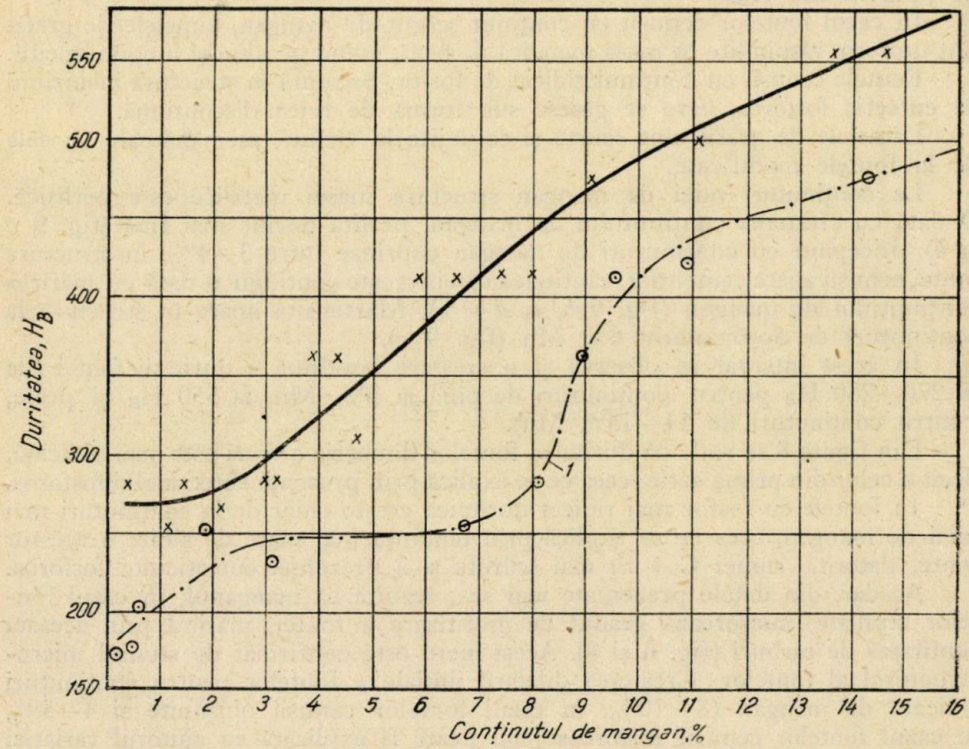


Fig. 8. — Influența manganului asupra durității Brinell a fontei. 1 — fonta cu conținut scăzut de fosfor; 2 — fonta cu conținut mai ridicat de fosfor.

derare și conținutul de gaze, precum și transformările structurale, care au ca rezultat obținerea structurilor martensitice și austenitice. În acest sens este necesar studiul comparativ al coeficientului de contracție și dilatare pentru fontele și oțelurile austenitice, aliate cu mangan.

Influența manganului asupra contracției anteperlitice (fig. 2) este legată de micșorarea temperaturii transformării eutectoide, precum și de creșterea cantității de carburi.

Pe baza rezultatelor obținute, se poate considera că fontele manganoase (8—10% Mn, aliate cu nichel sau cupru, răspîndite în industrie) nu prezintă tendință de formare a crăpăturilor la cald, datorită dilatării inițiale importante. La proiectarea tehnologiei de formare trebuie să se țină seama de contracția mare de turnare și de tensiunile interne importante, mai ales în cazul pieselor cu grosimea diferită a pereților.

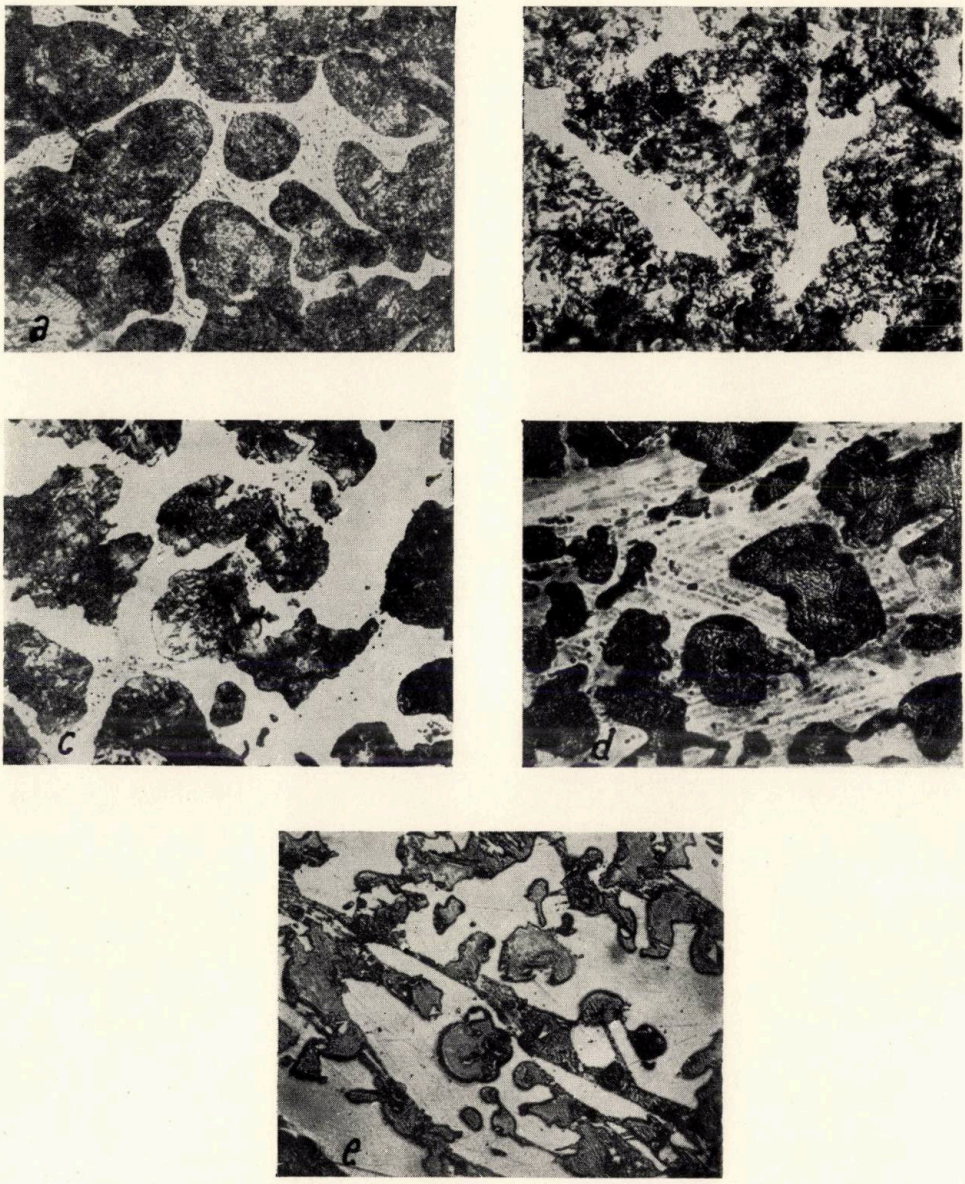


Fig. 9. — Microstructura fontelor cu fosfor ridicat. (× 100, atac nital)
a — şarja 22; *b* — şarja 27; *c* — şarja 28; *d* — şarja 31; *e* — şarja 30.

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА УСАДКУ СЕРЫХ ЧУГУНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Рассмотрено влияние марганца на структуру, степень графитизации, твердость и линейную усадку серых чугунов при низком (0,15—0,18%) и высоком (0,50—0,55%) содержаниях фосфора, соответствующих обычно используемым в промышленности составам марганцевых чугунов.

Показано, что с возрастанием содержания марганца, структура основной металлической массы серого чугуна изменяется по схеме: перлитная, мартенситная-аустенитная (или смесь этих структурных составляющих); возрастает также содержание карбидов, а следовательно, и твердость чугуна. Таким образом, марганец понижает степень графитизации чугуна как в процессе твердения, так и во время охлаждения чугуна.

Начальное расширение возрастает с количеством марганца, причем его максимум равен примерно 0,5% при содержании 8—10% Mn (малофосфористый чугун) и 3—5% (богатофосфористый чугун).

Доперлитная усадка резко возрастает; общая усадка также возрастает до 2,1—2,2% при содержании 12—14% Mn.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние марганца на начальное расширение серого чугуна. 1 — чугун с низким содержанием фосфора (см. табл. 1); 2 — чугун с повышенным содержанием фосфора (см. табл. 2).

Рис. 2. — Зависимость доперлитной усадки от содержания марганца.

Рис. 3. — Кривые усадки серых чугунов с низким содержанием фосфора в зависимости от содержания марганца (в %). 1 — 2,90 (плавка 33); 2 — 4,85 (плавка 34); 3 — 6,85 (плавка 35); 4 — 9,40 (плавка 37); 5 — 14,35 (плавка 40).

Рис. 4. — Кривые усадки серых чугунов с повышенным содержанием фосфора в зависимости от содержания марганца (в %). 1 — 1,42 (плавка 16); 2 — 3,13 (плавка 17); 3 — 4,24 (плавка 25); 4 — 6,52 (плавка 18); 5 — 13,79 (плавка 30).

Рис. 5. — Влияние марганца на общую усадку чугуна. 1 — чугун с низким содержанием фосфора; 2 — чугун с повышенным содержанием фосфора.

Рис. 6. — Влияние марганца на содержание графита. 1 — чугун с низким содержанием фосфора; 2 — чугун с повышенным содержанием фосфора.

Рис. 7. — Изменение структуры серых чугунов в зависимости от содержания марганца (× 100, травление спиртным раствором азотной кислоты). *a* — плавка 32; *b* — плавка 34; *c* — плавка 36; *d* — плавка 40.

Рис. 8. — Влияние марганца на твердость чугуна по Бринеллю. 1—чугун с низким содержанием фосфора; 2 — чугун с повышенным содержанием фосфора.

Рис. 9. — Микроструктура чугунов с повышенным содержанием фосфора. (× 100. травление спиртным раствором азотной кислоты). *a*—плавка 22; *b*—плавка 27; *c*—плавка 28; *d* — плавка 31; *e* — плавка 30.

INFLUENCE DU MANGANÈSE SUR LA CONTRACTION DES FONTES GRISES

RÉSUMÉ

Les auteurs montrent l'influence du manganèse sur la structure, le degré de graphitisation, la dureté et la contraction linéaire libre des fontes grises, ayant une teneur réduite (de 0,15 à 0,18%), ou une teneur élevée (de 0,50 à

0,55%) de phosphore, correspondant aux compositions des fontes alliées au manganèse, d'un usage courant dans l'industrie.

On montre que l'augmentation de la teneur en manganèse est accompagnée par la modification de la structure de la masse métallique de base de la fonte grise, suivant le schéma perlitique, martensitique-austénitique (ou un mélange de ces constituants structuraux); la quantité de carbures augmente, ce qui entraîne l'augmentation de la dureté de la fonte. Il s'ensuit que le manganèse réduit le degré de graphitisation de la fonte, tant au cours du processus de solidification de la fonte, que pendant son refroidissement.

La dilatation initiale croît en même temps que la teneur en manganèse, son maximum étant d'environ 0,5% pour des teneurs de 8 à 10% Mn (fonte pauvre en phosphore) et de 3 à 5% Mn (fonte phosphoreuse).

La contraction antéperlitique augmente brusquement; la contraction totale augmente également et atteint des valeurs de 2,1 à 2,2% pour des teneurs de 12 à 14% Mn.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence du manganèse sur la dilatation initiale de la fonte grise. *1*, fonte à teneur réduite en phosphore (tableau 1); *2*, fonte à teneur plus élevée en phosphore (tableau 2).

Fig. 2. — Variation de la contraction antéperlitique en fonction de la teneur en manganèse.

Fig. 3. — Courbes de contraction des fontes grises à teneur réduite en phosphore, en fonction de la teneur en manganèse (en pour cent).

1, 2,90 (charge 33); *2*, 4,85 (charge 34); *3*, 6,85 (charge 35); *4*, 9,40 (charge 37); *5*, 14,35 (charge 40).

Fig. 4. — Courbes de contraction des fontes grises à teneur plus élevée en phosphore, en fonction de la teneur en manganèse (en pour cent).

1, 1,42 (charge 16); *2*, 3,13 (charge 17); *3*, 4,24 (charge 25); 4, 6,52 (charge 18); 5, 13,79 (charge 30).

Fig. 5. — Influence du manganèse sur la contraction totale de la fonte. *1*, fonte à teneur réduite en phosphore; *2*, fonte à teneur plus élevée en phosphore.

Fig. 6. — Influence du manganèse sur la teneur en graphite. ••, fonte à teneur réduite en phosphore; °°, fonte à teneur plus élevée en phosphore.

Fig. 7. — Modification de la structure des fontes grises en fonction de leur teneur en manganèse 100 ×, attaque au nital).

a, charge 32; *b*, charge 34; *c*, charge 36; *d*, charge 40.

Fig. 8. — Influence du manganèse sur la dureté Brinell de la fonte. *1*, fonte à teneur réduite en phosphore; *2*, fonte à teneur plus elevée en phosphore.

Fig. 9. — Microstructure des fontes à teneur élevée en phosphore (100 ×, attaque nital). *a*, charge 22; *b*, charge 27; *c*, charge 28; *d*, charge 31; *e*, charge 30.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Sofroni, C. Cosneanu, Studii şi cercetări de metalurgie, **III**, *4* (1958) 531.
2. N. G. Ghirşovici *Turnarea fontei*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1952.

CARACTERISTICI SEMICONDUCTOARE LA ALIAJELE STIBIU-ZINC

DE

M. PROTOPOPESCU, D. DRIMER, E. FOKT și T. DULĂMIȚĂ

Studiul semiconductorilor ridică o serie de probleme deosebit de actuale nu numai pentru electrotehnică, dar și pentru metalurgie. O mare parte dintre materialele semiconductoare au o strînsă înrudire cu aliajele metalice, atît prin tehnologia de obținere, cît mai ales sub aspectul corelației dintre structura electronico-cristalină și caracteristicile fizice [1]. Însăși teoria semiconductorilor s-a dezvoltat drept consecință a teoriei electronice a metalelor cu care se completează reciproc.

În prezent, se cunosc drept semiconductori nu numai mulți compuși chimici cu legătură ionică sau homeopolară, ci și numeroase faze intermetalice din diferite sisteme de aliaje. Astfel s-a semnalat existența unei *componente semiconductoare* în cazul unor aliaje rezistive cu structură de soluții solide susceptibile fenomenului de ordonare [2]. În literatura de specialitate, se întîlnesc numeroase lucrări consacrate semiconductibilității unor faze intermetalice de tip bertholide, daltonide sau de tip Kurnacov [3].

În această direcție, s-a trecut la o reconsiderare sistematică a diagramelor de echilibru a multor sisteme de aliaje binare și ternare, cu compuși congruenți sau incongruenți, urmărindu-se modul de variație al caracteristicilor electrice în funcție de compoziție și structură. Cercetările lui D. A. Petrov, [4], B. I. Boltaks și V. P. Juze, [5], I. V. Mocian [6], D. Deviatkova, I. P. Maslakoveț, L. S. Stilbans [7], H. Welker [8] și alții au deschis noi perspective pe linia cărora se situează și lucrarea prezentă.

Stibiul ca element aparținînd coloanei a V-a a sistemului periodic, are un pronunțat caracter metalic, apreciat după valoarea conductibilității electrice 2,25 m/Ωmm^2 și după coeficientul de temperatură pozitiv al rezistivității electrice de 0,0051. În schimb, după semnul forței termoelectromotoare și al constantei Hall se dovedește a avea o conductibilitate lacunară (de tip p). De asemenea se cunoaște că stibiul, ca și arsenul, capătă însușiri semiconductoare cînd este depus prin vaporizare în vid, sub formă de pelicule subțiri. Această

modificare alotropică este metastabilă şi trece în starea metalică printr-o uşoară încălzire [9]. Lărgimea zonei de energii interzise, dintre banda de valenţă şi banda de conducţie fiind de numai 0,12 V, este de aşteptat ca stibiul să fie sensibil la prezenţa impurităţilor cu caracter donor sau acceptor.

Prin alierea stibiului cu metale trivalente — simetric faţă de frontiera lui Zintl — se formează faze unice, ca entităţi stabile chiar în stare lichidă [10], cu însuşiri semiconductoare remarcabile, ca de exemplu: AlSb, GaSb, InSb. Metalele bivalente Mg, Zn, Cd, formează cu stibiul o serie întreagă de compuşi stabili şi metastabili de tip $A_3^{II} B_2^{V}$, $A_4^{II} B_3^{V}$ şi $A^{II}B^{V}$. Dar în timp ce Mg_3Sb_2 este un compus stabil cu semiconductibilitate electronică, aşa cum au arătat B. I. Boltaks şi V. P. Juze [11], despre compuşii Zn_3Sb_2 şi Cd_3Sb_2 se citează încă prea puţine date. Compuşii ZnSb şi CdSb au fost identificaţi drept semiconductori, dar încă nu s-a stabilit precis corelaţia dintre compoziţie şi structura aliajelor pe de o parte şi caracteristicile electrice pe de altă parte, remarcîndu-se numai că pot exista unele abateri de la legea Wiedemann-Franz.

În acest sens lucrarea prezentă îşi propune să aducă o anumită contribuţie la studiul semiconductibilităţii aliajelor stibiu-zinc, atît sub aspect ştiinţific cît şi de interes practic pentru construcţia termoelectrogeneratoarelor.

1. Diagrama de echilibru şi structura aliajelor

Diagrama de echilibru a sistemului stibiu-zinc are un caracter destul de complicat, datorită prezenţei a trei compuşi definiţi, care corespund compoziţiilor date în tabela 1.

Tabela 1

Compoziţia stoechiometrică a fazelor intermetalice din sistemul Sb-Zn

Compus	Zn % în greutate	Zn % în atomi
SbZn	34,94	50,00
Sb_3Zn_4	41,72	57,14
Sb_2Zn_3	44,61	60,00

După datele diagramei de echilibru, determinate în 1906 de Jemciujnîi [12] şi completate în 1927 de Tokay [13], reprodusă în figura 1, după revizuirile mai noi din lucrările lui M. Hansen [14] şi W. Loskiewicz şi M. Orman [15], aceşti compuşi pot exista în mai multe modificaţii cristaline: fazele α şi β' pentru SbZn, cu temperatura de transformare la 300°C; fazele β şi γ pentru Sb_3Zn_4 şi ε, ξ, (ε') şi η pentru Sb_2Zn_3, ale căror transformări de fază au loc la temperaturi peste 400°C.

De asemenea se citează date [16] că Sb_2Zn_3 în anumite condiţii de tratament termic se poate descompune în $2SbZn + Zn$, iar Sb_3Zn_4 în $SbZn + Sb_2Zn_3$.

Cercetările întreprinse de I. A. Ugai, publicate în 1958 [17], arată că în condiţii de neechilibru termic, adică în cazul unor răciri mai rapide, diagrama sistemului Sb-Zn capătă un aspect oarecum diferit, reprodus în figura 2.

De aceea, încă de la elaborarea aliajelor trebuie să se țină seama de o serie de considerații deosebit de importante pentru a asigura puritatea și omogenitatea materialului.

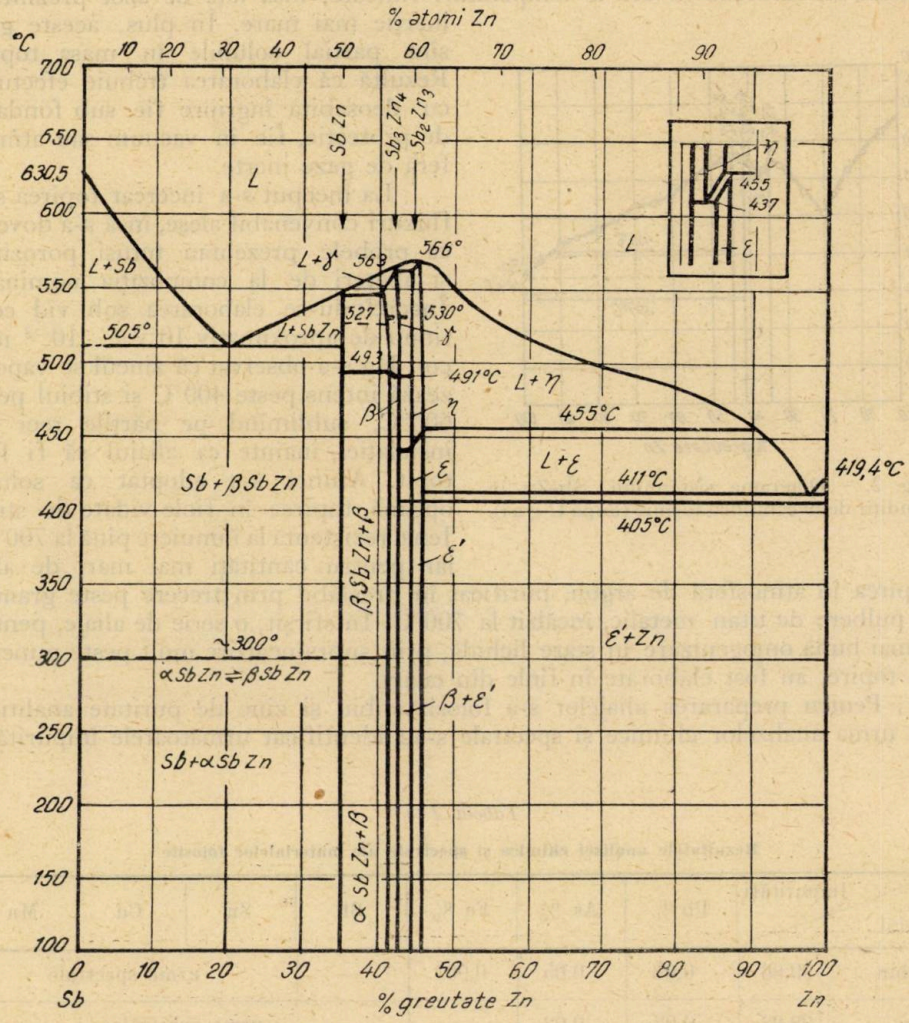


Fig. 1. — Diagrama de echilibru a sistemului Sb-Zn.

În condițiile topirii și solidificării în atmosferă, componenții aliajului pot reacționa cu oxigenul și azotul din aer, sau aceste gaze se dizolvă în aliaj. Cum impuritățile prezente au un mare rol în determinarea proprietăților electrice, oxizii și nitrurile formate pot altera caracteristicile sau degajarea gazelor la solidificare provoacă microporozități. Zincul reacționează cu oxigenul din aer la

temperaturi peste 225°C, iar în stare lichidă viteza de oxidare crește apreciabil, acoperindu-se cu o crustă cenușie de oxid sau carbonat bazic. Chiar cu azotul, zincul se combină destul de energic la temperaturi peste 600°C. De asemenea stibiul se oxidează în aer la temperaturi ridicate, însă față de azot prezintă o inerție mai mare. În plus, aceste gaze sînt parțial solubile în masa topită. Rezultă că elaborarea trebuie efectuată cu deosebită îngrijire fie sub fondanți de protecție, fie în vacuum sau atmosferă de gaze inerte.

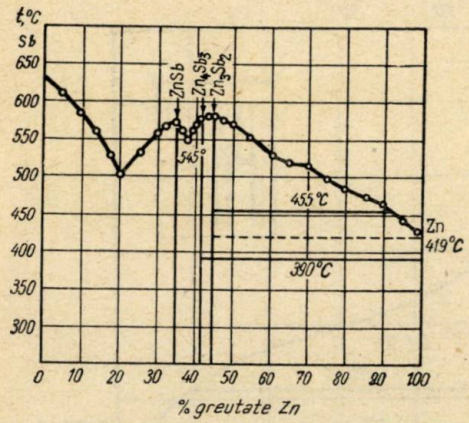


Fig. 2. — Diagrama sistemului Sb-Zn în condiții de neechilibru termic (după U g a i).

La început s-a încercat topirea sub fluxuri convenabil alese, însă s-a dovedit că probele prezentau totuși porozități și abateri de la compoziția nominală. Încercîndu-se elaborarea sub vid continuu de aproximativ 10^{-2} . . . 10^{-3} mm col. Hg s-a observat că zincul se vaporizează intens peste 400°C și stibiul peste 600°C, sublimînd pe părțile reci ale instalației, înainte ca aliajul să fi fost topit. Atunci s-a adoptat ca soluție optimă, topirea în fiole vidate de sticlă Jena, rezistentă la înmuiere pînă la 700°C, iar pentru cantități mai mari de aliaj topirea în atmosferă de argon, purificat în prealabil prin trecere peste granule și pulbere de titan metalic, încălzit la 700°C. În sfîrșit, o serie de aliaje, pentru o mai bună omogenizare în stare lichidă, prin supraîncălzire mult peste punctul de topire, au fost elaborate în fiole din cuarț.

Pentru prepararea aliajelor s-a folosit stibiu și zinc de puritate analitică. În urma analizelor chimice și spectrale s-au identificat următoarele impurități:

Tabela 2 *)

Rezultatele analizei chimice și spectrale ale materialelor folosite

Metal \ Impurități		Pb %	As %	Fe %	Sb	Sn	Cd	Mn
Stibiu	99,86	0,08	0,05	0,009	—	urme spectrale		
Zinc	99,92	0,06	0,02	—	urme spectrale			

* Analizele chimice și spectrografice s-au efectuat în laboratorul de chimie și în laboratorul de spectografie al Centrului de Cercetări Metalurgice.

Pentru ultima serie de aliaje s-a folosit stibiu de mare puritate, rafinat prin topire zonară — Sb = 99,9998% — provenit de la Institutul metalurgic « A. A. Baikov » din Moscova.

Fig. 3. — Stibiu de puritate 99,86%
— Cristale columnare
— Atac: sol. azotat de argint 1%
— Mărire 70 : 1.

Fig. 4. — Zinc de puritate 99,92%
— Grăunți echiacși, maclați
— Atac: anhidridă cromică
— Mărire 70 : 1.

Fig. 5. — Aliaj de stibiu 82% Sb + 18% Zn
— Cristale primare de stibiu (neatacat) pe fond de eutectic Sb + SbZn
— Atac: acid clorhidric concentrat
— Mărire: 70 : 1.

Încărcătura era minuțios cîntărită la o balanță analitică cu precizie de 10^{-4} g, introducîndu-se direct în fiolă, care era apoi închisă sub vid, la flacără de aragaz și oxigen. Fiolele erau încălzite într-un cuptor vertical pînă la temperatura de 650...670°C și agitate în timpul topirii pentru omogenizarea compoziției. Durata de menținere la temperatura respectivă a fost de 4—5 ore și răcirea s-a efectuat încet cu viteză medie de 10°C pe oră. Pentru o suficientă omogenizare, aliajele erau retopite în aceleași fiole așezate de data aceasta în poziție orizontală într-un cuptor cu mufă la temperaturi de 620...650°C, menținute 5 ore, agitate prin răsturnare și lăsate să se răcească cu aceeași viteză medie. După elaborare aliajele erau supuse unei recoaceri de omogenizare la 450...500°C, timp de 6—8 ore și răcite cu viteză medie de 5°C pe oră. Spărgînd fiolele se obținea o bucată de aliaj care era tăiată și pregătită în probe paralelipipedice de dimensiuni 3 × 6 × 30 mm prin lustruire pe toate fețele după tehnica metalografică. S-au preparat 52 aliaje de compoziții din diferite domenii ale diagramei de echilibru, cele mai multe din regiunea compușilor definiți, alegîndu-se după aceea probele cele mai compacte și mai reprezentative. Pe aceste probe s-au efectuat determinarea structurii și microdurității constituenților, precum și măsurările de proprietăți electrice și termoelectrice.

Studiul microstructurii s-a realizat cu un microscop metalografic MIM-7, atît în cîmp luminat și întunecat, cît și în lumină polarizată. S-au încercat diferiți reactivi de atac selectivi [18], obținîndu-se rezultate mai bune cu cei arătați în tabela 3.

Tabela 3

Reactivi de atac pentru microstructura aliajelor Sb-Zn

Nr.	Reactiv	Soluție	Tehnica de atac	Caracteristici
1	Azotat de argint	$AgNO_3$ 5 ... 10 g H_2O dist. 1000 ml	Imersie pînă la 30 secunde; spălare cu alcool și apă distilată	Pune în evidență grăunții de stibiu
2	Acid clorhidric	HCl p. a. conc.; dens = 1,19 sau diluat 10% în alcool sau H_2O distilată	Pentru a obține diferite tonuri se dizolvă cu puțină H_2O distilată-atac 2—6 secunde	Pentru eutectic Sb + ZnSb; înnegrește compusul SbZn
3	Anhidridă cromică (reactiv Palmerton)	CrO_3 (99,95) 200 g Na_2SO_4 15 g H_2O dist. 1000 ml	Imersie cu ușoară agitare, timp de 1—3 secunde. Spălare în sol. CrO_3 200 g în 1000 ml apă distilată, apoi spălare cu alcool și apă multă	Pentru aliajele din partea zincului, compușii Sb_2Zn_3 și Sb_3Zn_4; contrast în funcție de orientarea grăunților

Microduritatea constituenților a fost determinată cu un microdurimetru PMT-3, etalonat în prealabil. Valorile comparative au fost efectuate cu sarcina de 20 g și calculate după formula

$$H_v = \frac{1{,}854\ P}{d^2}\ \text{kg/mm}^2,$$

în care H_V reprezintă valoarea microdurității, P este sarcina în grame și d, diagonala amprentei măsurată în microni [19].

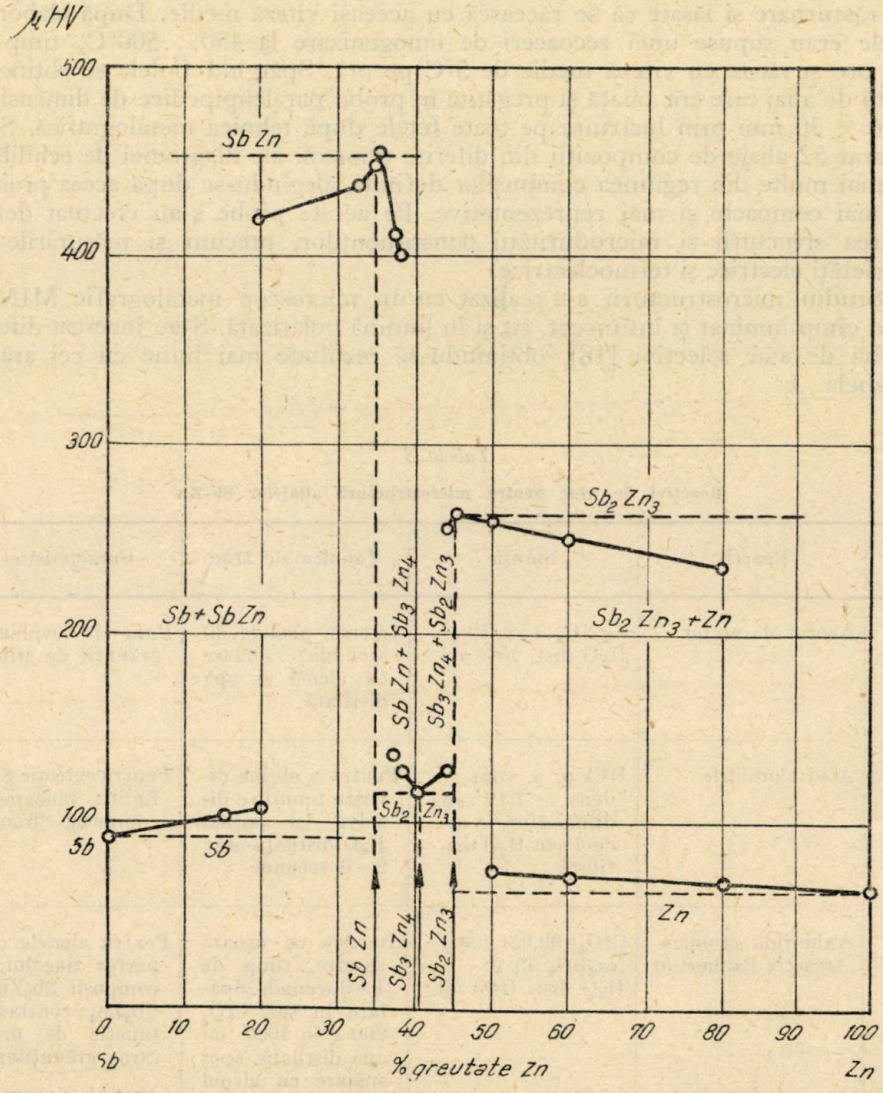


Fig. 6. — Diagrama microdurității constituenților în funcție de compoziția chimică a aliajelor

Fig. 7. — Aliaj de zinc 80% Zn + 20% Sb.
— Cristale primare de $Sb_2 Zn_3$ pe fond de eutectic cu bază de zinc
— Atac: anhidridă cromică
— Mărire: 70 : 1.

Fig. 8. — Aliaj de compoziție: 61% Sb + 39% Zn
Constituenți: cristale de compuși SbZn (atacat) + $Sb_3 Zn_4$ (neatacat)
Atac: acid clorhidric concentrat
Mărire: 70 : 1.

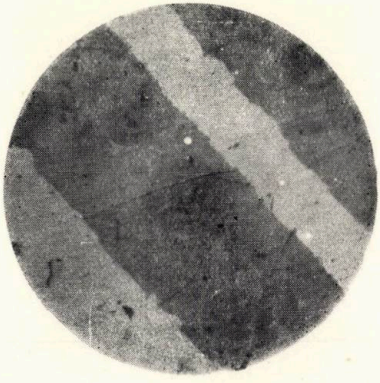


Fig. 9. — Aliaj de compoziție 56% Sb + 44% Zn
Constituenți: cristale de compuși Sb_3Zn_4 (neatacat) și $Sb_2 Zn_3$ (atacat)
Atac: acid clorhidric concentrat
Mărire: 70 : 1.

Fig. 10. — Aliaj de compoziție 63% Sb + 37% Zn răcit mai rapid
Constituenți: cristale de Sb_3 Zn_4 corodate de reacția peritectică pentru formarea compusului SbZn
Atac: acid clorhidric concentrat
Mărire: 70 : 1.

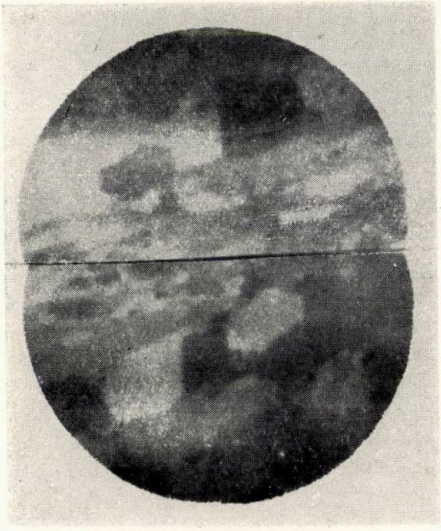


Fig. 11. — Aliaj de compoziție 65% Sb + 35% Zn
Cristale optic active de compus SbZn fotografiate în lumină polarizată cu polaroizi încrucișați
Atac: 3p HCl concentrat 1 p alcool.
Mărire: 70 : 1.

Stibiul pur atacat cu reactivul nr. 1, apărea sub formă de cristale columnare mari, cu anizotropie sensibilă, așa cum se observă în figura 3, avînd microduritatea $H_V = 92$ kg/mm^2. Zincul folosit, atacat cu reactivul nr. 3, apărea cu structură de poliedri maclați, avînd microduritatea de 64 kg/mm^2 (fig. 4). Aliajele de stibiu, conținînd pînă la 20% Zn în greutate, prezintă drept constituenți cristale primare de stibiu, rezistente la atacul cu HCl conc., și un eutectic Sb + SbZn (fig. 5). Duritatea globală a aliajelor crește conform legii lui Kurnakov, dar microduritatea cristalelor primare de stibiu capătă valori mai mari decît pentru stibiul pur, crescînd liniar pînă la 106,8 kg/mm^2, ceea ce denotă o durificare de aproximativ 15%, așa cum se observă pregnant în diagrama din figura 6.

Același fenomen apare și în cazul aliajelor din partea zincului, pînă la 50% Sb, formate din cristale primare de compus Sb_2Zn_3 și un eutectic care de fapt este aproape zinc pur (Zn + 1,8% Sb), după cum se observă în figura 7 și în diagrama microdurității (fig. 6). Cu acid clorhidric concentrat eutecticul apare mai puternic atacat și compusul Sb_2Zn_3 rămîne intact, în schimb față de anhidrida cromică compusul este mai puțin rezistent.

În regiunea compușilor definiți, adică între 35 și 45% Zn structura aliajelor era constituită din doi compuși definiți, fie SbZn + Sb_3Zn_4 între 35 și 41% Zn (fig. 8), fie Sb_3Zn_4 + Sb_2Zn_3 între 41 și 45% Zn, a căror microduritate variază tot liniar (fig. 9). În unele aliaje răcite în condiții de neechilibru se poate surprinde aspectul reacției peritectice, care generează formarea compusului SbZn, ca de exemplu figura 10. De aici rezultă o dată mai mult, necesitatea unei omogenizări cît mai perfecte, întrucît abateri mici de la compoziția stoechiometrică sau de la condițiile de răcire înceată, pot produce structuri neomogene ale căror proprietăți vor fi evident o medie a proprietăților fazelor prezente. De acest fapt s-a ținut seama în aprecierea rezultatelor măsurătorilor electrice.

Din diagrama microdurității în funcție de compoziție (fig. 6), se observă că datorită valorilor suficient de diferite ale celor trei compuși definiți și ale metalelor de bază

Sb	$H_V = 96$	kg/mm^2
SbZn	$H_V = 453$	«
Sb_3Zn_4	$H_V = 117$	«
Sb_2Zn_3	$H_V = 262$	«
Zn	$H_V = 64$	«

și mai ales faptul că faza intermediară Sb_3Zn_4 are o microduritate cu mult mai scăzută decît fazele vecine, această metodă poate constitui un mijloc eficient de analiză fazică a aliajelor.

De asemenea rezultă că într-un amestec de faze, microduritatea cristalelor primare se modifică, datorită interacțiunii cu fazele vecine, așa cum au arătat cercetările recente ale lui V. M. Glazov și colaboratori [20], experimentînd pe aliaje de aluminiu susceptibile de durificare structurală. Acest fenomen duce la mărirea microdurității grăunților fazei primare cu creșterea conținutului celui de al doilea component în aliaj, dacă faza secundară este mai dură, sau la micșorarea microdurității dacă faza secundară este mai moale. De asemenea nu

este exclusă nici existența unei anumite solubilități parțiale prin interdifuzie, deși această delimitare nu apare pe diagrama de echilibru și nu a fost semnalată în literatură pînă în prezent.

Studiindu-se aliajele în lumină polarizată cu polaroizi încrucișați s-a remarcat că grăunții de SbZn, prezintă interesante fenomene de extincție și luminozitate, în funcție de orientarea axelor cristalografice. Astfel, acest compus se dovedește a fi optic activ, în timp ce compușii Sb_3Zn_4 și Sb_2Zn_3 sînt inactivi, fenomen care poate constitui un nou mijloc de identificare (fig. 11).

Structura cristalină a acestor faze intermetalice este deosebit de dificil a fi identificată întrucît cristalizează în sisteme cu grad de simetrie redus. După datele citate într-o lucrare recentă [21], faza α—SbZn ar avea o structură rombică.

2. Determinarea caracteristicilor semiconductoare

Spre deosebire de metale, prin excelență conductori electrici, a căror rezistivitate este de ordinul $10^{-5} \ldots 10^{-6}$ Ω cm, avînd un coeficient pozitiv al rezistivității electrice cu creșterea temperaturii [22], semiconductorii electronici au rezistivități cu mult mai mari, ajungînd la $10^{-2} \ldots 10^{2}$ Ω cm, care nu variază riguros liniar cu temperatura, ci în general exponențial. Conform legilor lui Kurnakov [23], compușii definiți se disting prin puncte singulare (sau puncte de întoarcere) pe curbele de variația proprietăților în funcție de compoziție. De aceea, pentru a delimita în ce măsură se păstrează caracterul metalic sau apar caracteristici semiconductoare s-a determinat în primul rînd, modul de variație al rezistivității electrice în funcție de compoziția aliajelor. Sub acest aspect lucrarea prezentă diferă principial de alte lucrări similare din literatură care semnalează și studiază cu precădere numai caracteristicile fazei semiconductoare, neglijînd aspectul metalurgic al problemei.

Măsurătorile de rezistivitate electrică au fost efectuate la temperatura camerei, cu o precizie de 0,1%. Rezistența electrică a probelor paralelipipepice, pregătite așa cum s-a arătat anterior, s-a măsurat într-un dispozitiv cu datru sonde, așezate la distanța de 10 mm între ele. Pentru evitarea erorilor la contacte, fiecare sondă consta din patru vîrfuri ascuțite care atingeau în același plan toate cele patru muchii ale probei. Întregul dispozitiv a fost construit după datele obținute de la Institutul de semiconductori din Leningrad. Alimentarea se efectua cu curent continuu de 0,1 A, furnizat de o baterie de acumulatori, reglabil cu ajutorul unui reostat. Pentru măsurători s-a folosit o punte dublă V.E.B., în montaj Thomson, avînd o clasă de precizie de 0,02% și un galvanometru de nul, cu sensibilitate 10^{-7}A/div. Fiecare probă înainte de măsurare era degresată cu alcool și acetonă.

În diagrama din figura 12 este arătat modul de variație al rezistivității electrice la scară logaritmică, în funcție de compoziția aliajelor.

Se observă că pe curbă apare un maxim foarte pronunțat în dreptul compusului SbZn (35% Sb), atingînd valoarea de 14.320μ Ω cm (adică $1{,}4.10^{-2}$ Ω cm), față de 46 μ Ω cm pentru stibiul pur, adică de 311 ori mai mare. Rezultă clar că acest compus se situează în clasa semiconductorilor. Curba crește aproximativ liniar pînă în vecinătatea compusului, apoi se ridică exponențial. Nu tot același lucru se observă în partea din spre zinc, unde curba prezintă anumite inflexiuni în dreptul compușilor Sb_3Zn_4 și Sb_2Zn_3, care au rezistivități de ordinul 1,28

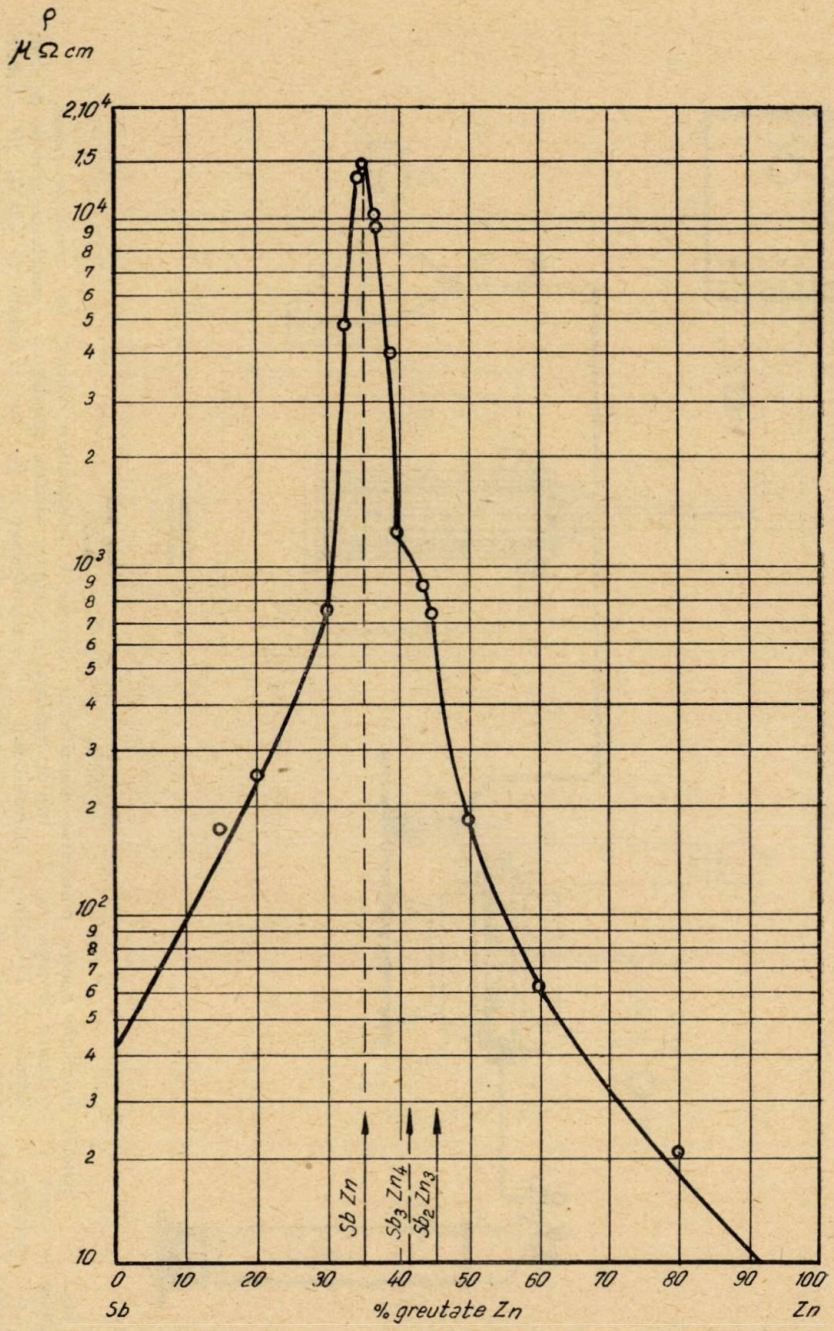


Fig. 12. — Diagrama de variație a rezistivității electrice la 20° C în μ Ω cm la scară logaritmică în funcție de compoziția aliajelor Sb-Zn.

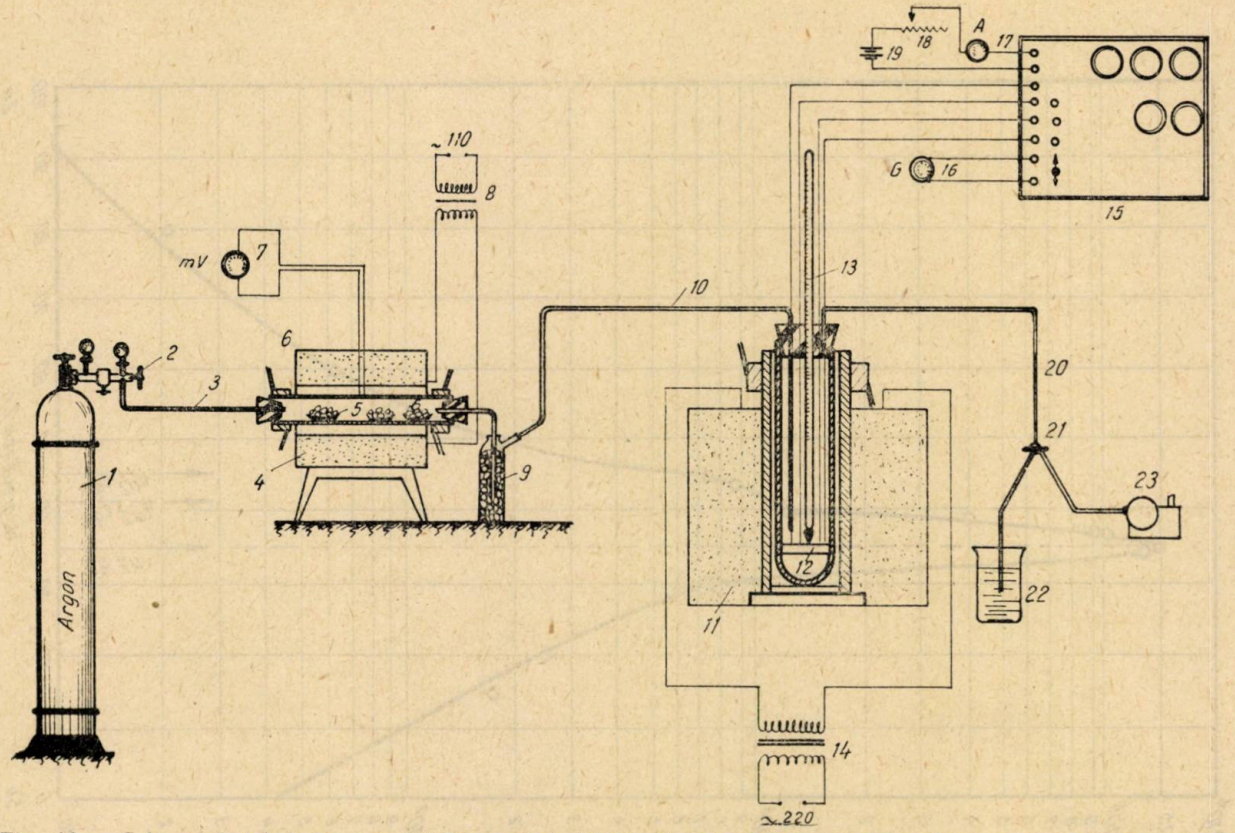


Fig. 13. — Schema instalație pentru măsurarea rezistivității electrice la temperaturi ridicate, în curent de argon. *1* — Butelie de argon; *2* — reductor de presiune; *3* — tub de legătură; *4* — cuptor electric tubular; *5* — nacele cu granule de titan metalic; *6* — răcitoare; *7* — termocuplu Pt-PtRh cu milivoltmetru ; 8 — transformator; *9* — vas de uscare cu $CaCl_2$; *10* — tuburi de legătură; *11* — cuptor electric vertical; *12* — proba în dispozitivul de prindere; *13* — termometru de cuarț 0 . . .620° C; *14* — transformator Siemens-Planie; *15* — punte dublă Thomson-Wheastone; *16* — galvanometru; *17* — miliampermetru; *18* — reostat; *19* — baterie de acumulatori; *20* — tub de evacuare; *21* — robinet cu trei căi; *22* — închizător hidraulic; *23* — pompă de vid.

și respectiv $0{,}88.10^{-3}$ Ω cm, apoi descrește pînă la valoarea zincului $\rho_{Zn} = 7{,}28.10^{-6}$ Ω cm. Aceste valori sînt sensibile la gradul de puritate al materialului. În ansamblu se observă că metalicitatea predomină la aliajele din partea zincului, în timp ce spre partea stibiului semiconductibilitatea este mai pronunțată, ceea ce era de așteptat conform considerațiilor expuse în introducere.

Dar cum principala caracteristică semiconductoare a unui material este nu atît valoarea rezistivității electrice, cît modul ei de variație în funcție de temperatură, s-a precizat și acest aspect al problemei.

Probele montate într-un dispozitiv special cu contacte rezistente la temperaturi ridicate și izolație de teflon (material plastic pe bază de tetrafluoretilen), erau introduse într-un creuzet perfect etanș, sau într-un tub de cuarț, în care la început să făcea vid, iar apoi se trimitea un curent de argon, purificat în prealabil prin trecere peste granule de titan metalic la 700°C. Creuzetul era încălzit într-un cuptor cu reglaj automat de temperatură, cu viteză de 1—2°C pe minut (fig. 13). Se măsura variația rezistenței electrice prin echilibrarea punții duble Thomson și abaterea pe scala galvanometrului. Trebuie precizat că în timpul încălzirii apăreau forțe termoelectromotrice de contact și fenomene piroelectrice. Pentru anularea lor era necesară menținerea unei temperaturi cît mai uniforme în cuptor și repetarea măsurărilor prin inversarea sensului curentului de alimentare. Determinările au fost efectuate pînă la temperatura de 400°C, pe mai multe probe din regiunea compusului semiconductor SbZn.

Pentru a obține date complete asupra modului de variație al rezistivității electrice în funcție de temperatură, a fost necesar să se prelungească măsurătorile și la temperaturi sub 0°C. În acest scop s-a realizat un criostat răcit cu azot lichid [24]. Dispozitivul cu proba și contactele era cufundat într-un vas Dewar cu eter de petrol, prin care trecea un refrigerent de cupru răcit cu azot lichid. În funcție de presiunea și deci de cantitatea de azot lichid din refrigerent, se putea obține o răcire treptată a eterului de petrol de la temperatura camerei pînă la —140°C, punctul său de congelare. Temperatura era măsurată cu un termometru cu pentan, gradat pînă la —200°C. Pentru a se obține valoarea conductibilității electrice la temperaturi mai joase, dispozitivul cu contacte era parafinat și cufundat direct în azot lichid.

Pe baza rezultatelor experimentale s-au trasat curbele de variație ale conductibilității electrice $\sigma = \frac{1}{\rho}$, la scară logaritmică, în funcție de inversul temperaturii absolute, din care s-au reprodus în figura 14, curbele cele mai tipice.

Pe curbe apar trei regiuni bine distincte.

— Prima porțiune la temperaturi joase, aproximativ sub —30°C (240°K), dă amănunte asupra conductibilității extrinseci a materialului, adică datorită impurităților donoare sau acceptoare prezente. Se observă că datorită faptului că puritatea nu este împinsă la extrem, purtătorii de sarcini, furnizați de atomii de altă natură (impurități sau infim exces de metal) maschează însușirile semiconductoare ale compusului. Conductibilitatea la aceste temperaturi are un caracter metalic, deoarece crește cu scăderea temperaturii, totuși cu un coeficient de sute de ori mai mic decît în cazul unui metal.

— A doua regiune cuprinsă între —30 și +90°C (între 240 și 360°K) este o zonă de imixtiune între conductibilitatea extrinsecă și cea intrinsecă.

— A treia porțiune a curbei, începe printr-o creștere bruscă de la valoarea minimă atinsă pentru aliajul de compoziție stoechiometrică a compusului SbZn, la 90°C și pentru aliajul cu exces de stibiu de 0,5% la 170°C. Această creștere rapidă cu caracter liniar în diagrama logaritmică, dovedește caracterul specific

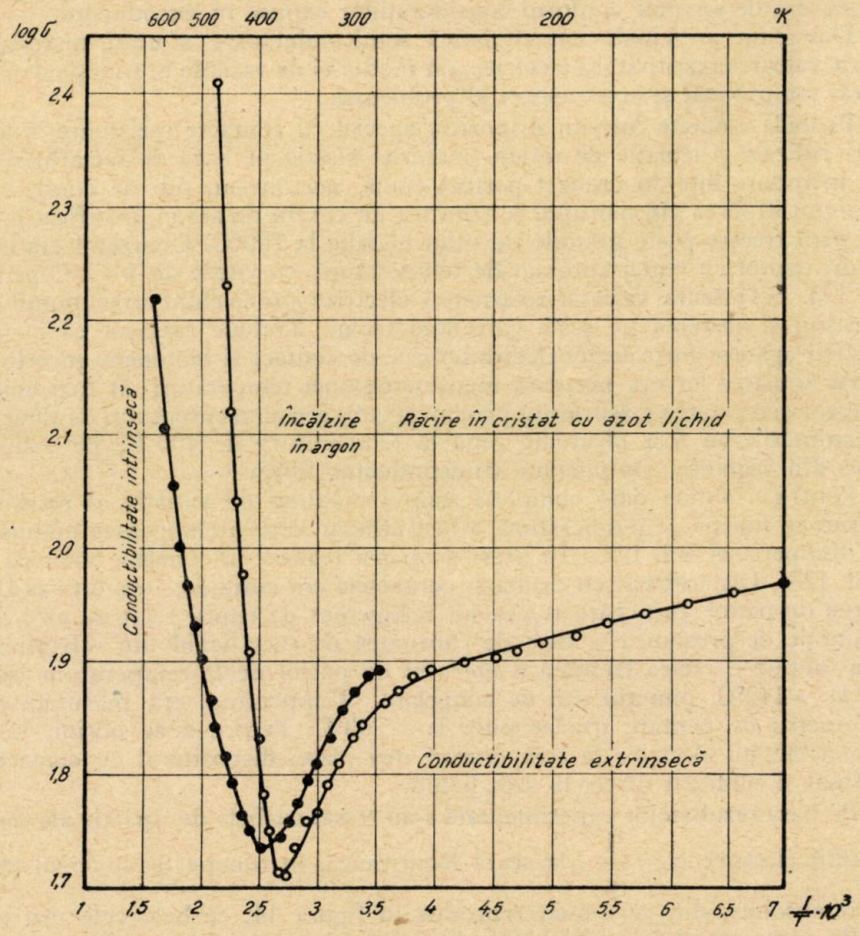


Fig. 14. — Diagrama de variație a conductibilității electrice la scară logaritmică (log σ) în funcție de inversul temperaturii absolute $\left(\frac{1}{T}\,10^3\right)$ pentru proba 82 (Zn = 34,95%) și 81 (Zn = 34,50%), deci cu exces de stibiu (0,5%).

semiconductor al compusului SbZn. Este vorba de conductibilitatea intrinsecă a materialului, datorită creșterii concentrației purtătorilor de sarcină, după legea exponențială

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right)$$

în care σ_T este conductibilitatea electrică a semiconductorului la temperatura respectivă; $\Delta\ \varepsilon$ = energia de activare pentru tranziţiile termice ale purtătorilor de sarcină; k = constanta lui Boltzmann şi T = temperatura absolută.

Tabela 4

Valorile numerice ale conductibilităţii electrice în cazul probei 82 (Zn = 34,95%) de compus SbZn, în funcţie de temperatură

Temp. °C	Temp. °K	$\frac{1000}{T}$	Rezistivitatea electrică $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$	$\frac{1}{\rho} = \sigma$	log σ	Observaţii
−180	93	10	9.308	107,4	2,031	direct în azot
−140	133	7,52	10.512	95,1	1,978	lichid
−130	143	6,99	10.753	92,9	1,968	în criostat
−120	153	6,53	10.982	91,0	1,959	
−110	163	6,13	11.150	89,6	1,952	
−100	173	5,78	11.379	87,8	1,943	
− 90	183	5,46	11.608	86,1	1,935	
− 80	193	5,18	11.898	84,0	1,924	
− 70	203	4,92	12.143	82,3	1,915	
− 60	213	4,69	12.326	81,1	1,909	
− 50	223	4,48	12.478	80,1	1,903	
− 40	233	4,29	12.616	79,2	1,898	
− 30	243	4,11	12.708	78,6	1,895	
− 20	253	3,95	12.815	78,0	1,892	
− 10	263	3,80	12.940	77,2	1,887	
− 5	268	3,73	13.120	76,2	1,882	
0	273	3,66	13.281	75,3	1,876	
+ 5	278	3,59	13.685	73,1	1,865	
+ 20	293	3,41	14.184	70,5	1,848	
+ 23	300	3,33	14.327	69,7	1,843	
+ 30	303	3,30	14.511	68,9	1,838	
+ 40	313	3,19	15.976	64,6	1,810	încălzire
+ 50	323	3,09	16.563	60,3	1,790	în argon
+ 60	333	3,00	17.039	58,7	1,768	
+ 70	333	2,91	17.369	57,5	1,759	
+ 80	353	2,83	18.432	54,2	1,734	valoarea mi-
+ 90	363	2,75	19.641	50,9	1,706	nimă
+100	373	2,68	19.384	51,6	1,712	
+110	383	2,61	17.772	56,3	1,750	încălzire
+120	393	2,54	16.489	60,6	1,782	în argon
+130	403	2,48	14.034	71,2	1,852	
+140	413	2,42	12.239	81,7	1,912	
+150	423	2,36	10.516	95,1	1,978	
+160	433	2,30	8.977	111,4	2,047	
+170	443	2,25	7.438	134,4	2,128	
+180	453	2,20	5.899	169,5	2,229	
+200	473	2,11	3.847	259,9	2,415	
+220	493	2,03	2.711	368,8	2,567	
+240	513	1,94	1.098	910,7	2,959	

De aceea, din panta curbei exprimată în coordonată log σ şi $\frac{1}{T}$, ţinînd seama de o corecţie precizată de A. F. J o f f e, se poate calcula mărimea $\frac{\Delta\ \varepsilon}{2k}$

și prin urmare $\Delta\varepsilon$, care exprimat în electroni-volți reprezintă de fapt lărgimea zonei de energii interzise, care separă zona de valență și zona de conducție din structura electronică a materialului.

Pe baza valorilor determinate experimental și înscrise în tabela 4 s-a calculat panta curbei $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, găsindu-se egală cu 1,31. Astfel conform formulei lui Joffe

$$1{,}31 = 0{,}433 \frac{\Delta \varepsilon}{2k} \cdot 10^{-3}$$

Constanta lui Boltzmann are valoarea

$$k = 1{,}38.10^{-16} \text{ ergi/grad} = 0{,}89.10^{-4} \text{ eV/grad},$$

pe care introducînd-o în relația precedentă rezultă

$$\Delta\varepsilon = \frac{1{,}31.1{,}78}{0{,}433} \cdot 10^{-1} = 0{,}54 \text{ eV}.$$

Această valoare corespunde satisfăcător cu datele calculate de diferiți autori, și care variază între 0,4 și 0,6 eV, cu atît mai mult cu cît nu s-a ținut seama de variația mobilității în funcție de temperatură, $u \approx T^{-m}$, relația riguroasă fiind

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + \left(\frac{3}{4} - m\right) \log T - 0{,}43 \frac{\Delta \varepsilon}{2k} \cdot \frac{1}{T},$$

adică s-a neglijat termenul $(3/4 - m) \log T$, care se poate introduce ca o corecție. Pentru o deducere riguroasă ar trebui cunoscut și modul de variație al constantei Hall în funcție de temperatură.

Din aceeași diagramă (fig. 14) se observă că orice exces de metal față de compoziția stoechiometrică a compusului SbZn, deplasează curba spre regiunea temperaturilor mai ridicate și tinde să o aplatizeze. Această se traduce de fapt prin anihilarea treptată a însușirilor semiconductoare și trecerea în spre starea metalică cînd conductibilitatea electrică devine direct proporțională cu $1/T$. Dar, pentru a căpăta indicații și despre semnul și natura purtătorilor de sarcină și ca interes practic pentru construcția termoelementelor și termoelectrogeneratoarelor a fost necesar să se determine *forța termoelectromotoare*.

Forțele termoelectromotoare ale semiconductorilor, au valori cu mult superioare celor datorită efectului Seebeck în cazul metalelor și depind mult de concentrația purtătorilor de sarcini, semnul fiind dat de natura purtătorilor de sarcini (negativ pentru electroni și pozitiv pentru goluri).

Pentru determinarea coeficientului α, care definește forța termoelectromotoare pentru 1°C este necesară măsurarea diferenței de potențial ΔV între două contacte metalice ale semiconductorului a căror diferență de temperatură este cunoscută $\Delta T = T_1 - T_2$.

Diferența de potențial ΔV, care apare la contactul dintre semiconductorul în care există un gradient de temperatură și conductorul metalic, depinde de natura ambelor materiale de contact. Dar cum pentru semiconductori valoarea lui α, depășește cu mult valoarea forței termoelectromotoare a diferitelor metale

pure, schimbarea unui metal conductor cu altul, influențează prea puțin rezultatele. Totuși, pentru determinarea valorii exacte a lui α, trebuie ales un metal a cărui α este cît se poate mai apropiat de zero, de exemplu plumbul sau staniul, care posedă și un efect Hall minim.

De asemenea trebuie avut în vedere că sub influența acestei diferențe de potențial ia naștere un curent slab care trece prin semiconductori și generează un efect Peltier, adică încălzește unul din contacte și răcește pe celălalt. Pentru a înlătura astfel de erori, diferența de potențial trebuie măsurată în absența curentului, ceea ce se poate realiza prin compensarea riguroasă a lui ΔV printr-o tensiune exterioară cu ajutorul unui potențiometru sau prin folosirea unui milivoltmetru, a cărui rezistență interioară să fie foarte mare în comparație cu rezistența semiconductorului.

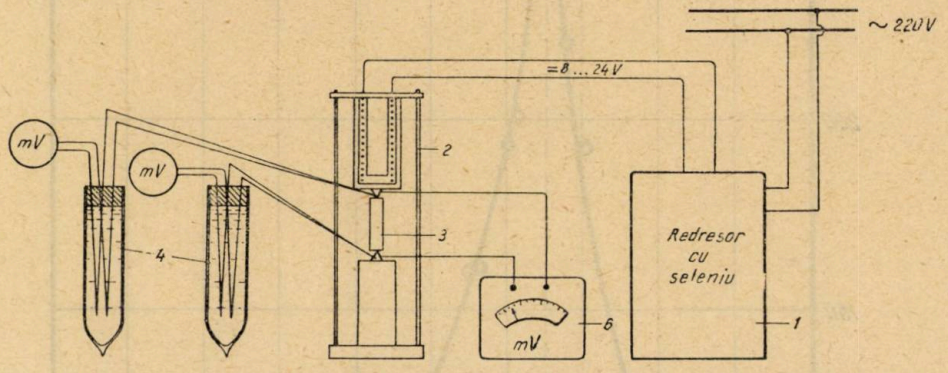


Fig. 15. — Schema instalației pentru determinarea forței termoelectromotoare pentru aliajele Sb-Zn.

1 — Redresor cu seleniu; *2* — bară de cupru cu vîrf ascuțit și încălzită interior cu rezistență de nicrom; *3* — probă; *4* — vase Dewar conținînd apă cu gheață la 0°C în care sînt menținute sudurile reci ale termocuplelor; *5* — conductori din plumb sau din cupru; *6* — aparat de măsură.

Astfel s-a utilizat un aparat de măsură cu o rezistență de peste o mie de ori mai mare ca cea a probei. Cum măsurătorile se efectuau pe probe de semiconductori policristalini valoarea forței termoelectromotoare putea varia de la o regiune la alta. De aceea, pentru măsurare în volume mici, s-au folosit bare de cupru terminate prin vîrfuri ascuțite care erau aplicate pe regiunea respectivă a semiconductorului. Una din aceste bare de cupru era încălzită interior pînă la temperatura necesară cu ajutorul unei rezistențe de nicrom. Pentru reglarea precisă a temperaturii care era măsurată cu un termocuplu cupru-constantan sudat direct pe vîrful ascuțit al barei de contact, se folosea pentru încălzire un curent continuu sub o tensiune de 6...24 V, furnizat de un redresor cu seleniu al cărui amperaj era riguros determinat. Celălalt vîrf de contact unit cu o regiune mai îndepărtată din semiconductor era menținut la temperatura camerei. Pentru a se evita transmiterea căldurii prin iradiere sau convecție se folosea o izolație de asbest. Temperatura contactului rece era măsurată cu un alt termocuplu cupru-constantan, etalonat în prealabil. Sudurile reci ale termocuplelor erau menținute în vase Dewar, cu apă cu gheață la temperatura de 0°C. Astfel, în

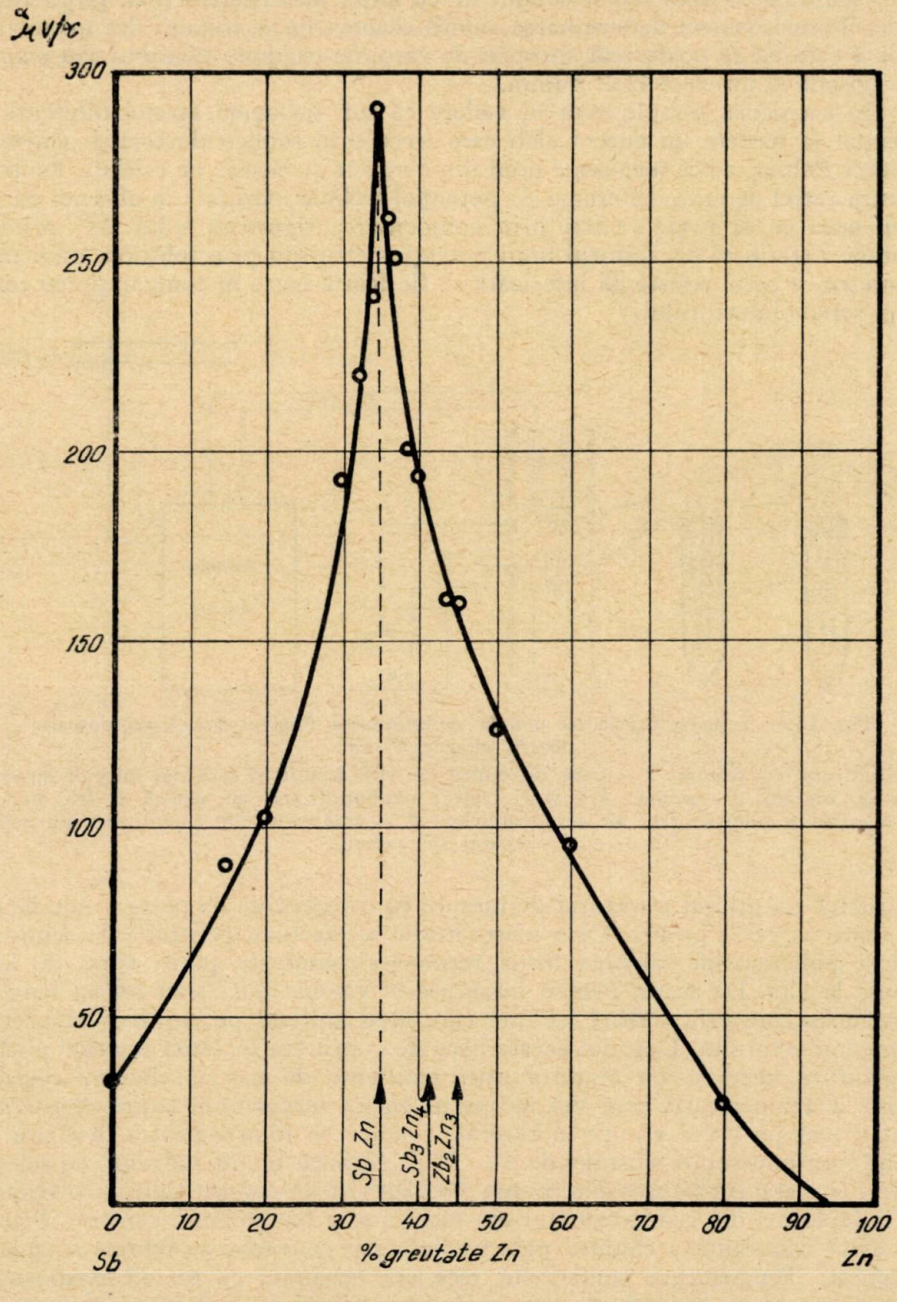


Fig. 16. — Diagrama de variație a coeficientului forței termoelectromotoare α în μV/°C, în funcție de compoziția aliajelor Sb-Zn.

figura 15 este redată schematic instalația folosită pentru determinarea forței termoelectromotoare a aliajelor stibiu-zinc.

Pe baza determinărilor experimentale a unui mare număr de probe măsurate în diferite poziții și la căderi de temperatură de 50 și 80°C, s-a calculat coeficientul mediu al forței termoelectromotoare α, exprimat în microvolți pe °C. Aceste valori sînt consemnate în tabela 5 și pe baza lor s-a trasat diagrama de variație a coeficientului α, în $\mu V/°C$ din formula

$$\Delta V = \alpha \Delta T,$$

în funcție de conținutul în zinc al aliajelor, exprimat în procente în greutate, reprezentată în figura 16.

Semnul pozitiv sau negativ al lui α indică mecanismul electronic sau lacunar al curentului. Conform teoriei electronice, o dată cu creșterea temperaturii în semiconductori crește concentrația și mobilitatea purtătorilor de curent, care vor difuza de la capătul cald spre cel rece, creînd un deficit și respectiv un exces de sarcini care generează diferențe de potențial. Dacă purtătorii de sarcini sînt electroni, capătul cald capătă un potențial pozitiv mai ridicat decît cel rece, iar dacă există conductibilitate lacunară, capătul cald se încarcă negativ, ceea ce se traduce prin semnul pozitiv al lui α.

Semnul forței termoelectromotoare al aliajelor pînă la aproximativ 95% Zn este pozitiv ca și în cazul stibiului metalic, ceea ce denotă o conductibilitate de tip p (de goluri). Numai zincul și aliajele din domeniul îngust, pînă la 5% Sb, prezentau un semn negativ, adică o conductibilitate de tip n, sub axa absciselor a diagramelor din figura 16. Curba de variație prezintă un maxim foarte pronunțat în dreptul compusului SbZn, atingînd valoarea de 292 $\mu V/°C$, de aproape 9 ori mai mare decît α pentru stibiul pur, folosit drept etalon ($\alpha_{Sb} = 32 \ldots 33$ $\mu V/°C$).

Prezența oricărui exces de metal față de compoziția stoechiometrică a compusului semiconductor, reduce apreciabil valoarea forței termoelectromotoare. Cu cît se avansează gradul de puritate al materialului se pot obține valori mai ridicate, mergînd pînă la 320 $\mu V/°C$, așa cum s-a constatat în cazul aliajelor preparate cu stibiu de mare puritate, rafinat prin topire zonară. Ceilalți doi compuși prezintă valori cu mult inferioare și anume

$$Sb_3Zn_4, \quad \alpha = 194 \ \mu V/°C,$$
$$Sb_2Zn_3, \quad \alpha = 158 \ \mu V/°C,$$

iar curba nu pare să prezinte puncte de inflexiune, ci scade monoton spre partea zincului.

Pe baza unor ipoteze simplificatoare din teoria electronilor a metalelor și a semiconductorilor, se poate deduce că atît conductibilitatea electrică cît și forța termoelectromotoare, depind de energia de activare $\Delta\varepsilon$ a tranzițiilor termice pentru purtătorii de sarcini, adică există relațiile

$$\sigma = \sigma_0 \exp.\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right)$$

și

$$\alpha = \frac{dV}{dT} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2eT}}$$

în care k este constanta lui Boltzman, e este sarcina elementară și T temperatura absolută în °K.

Printr-un raționament simplu se poate deduce că între valorile lui α și σ, la temperaturi suficient de ridicate, ca să existe tranziții termice și dacă $\Delta\varepsilon/2 \gg kT$, trebuie să existe o relație de formă

$$\alpha = A - B \log\sigma$$

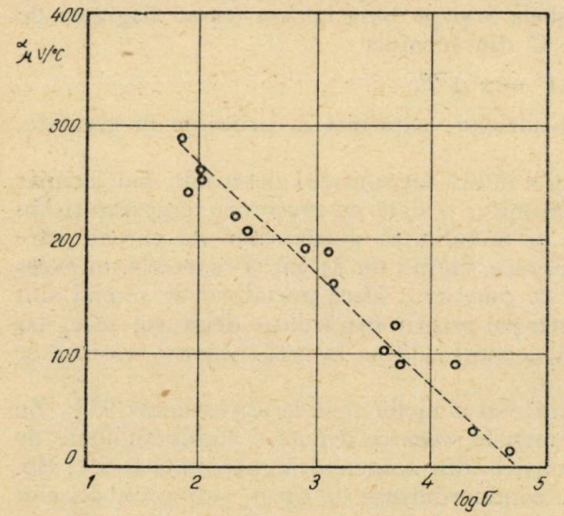


Fig. 17. — Diagrama corelației dintre coeficientul forței termoelectromotoare α în $\mu V/°C$ și logaritmul conductibilității electrice σ în Ω^{-1} cm^{-1} pentru aliajele stibiu-zinc.

Pentru a verifica această ipoteză și pentru a controla valabilitatea determinărilor experimentale, s-a încercat să se traseze și diagrama de corelație dintre conductibilitatea electrică și coeficientul forței termoelectromotoare a aliajelor Sb—Zn, care este reprezentată în figura 17.

Se observă că punctele figurative se înscriu în mod satisfăcător de-a lungul unei drepte de pantă negativă, care se supun legii amintite, coeficienții avînd ca valori medii

$$\alpha = 456{,}5 - 81{,}4 \log\sigma.$$

La extremitățile acestui segment de dreaptă se situează punctele figurative ale metalelor pure și în partea opusă compusul cu caracteristici semiconductoare. Astfel se poate interpreta sugestiv corelația dintre metalicitatea și semiconductibilitatea aliajelor respective.

Rezultatele determinărilor experimentale, pentru cele mai reprezentative aliaje stibiu-zinc, cercetate în lucrarea prezentă sînt sintetizate în tabela 5.

Cunoscînd valorile forței termoelectromotoare, conductibilității electrice și conductibilității termice se poate calcula transformarea energiei termice în energie electrică într-un termoelectrogenerator, conform relației:

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\varkappa},$$

în care

α = coeficientul forței termoelectrice exprimat în 10^{-6} $V/°C$.

σ = conductibilitatea electrică în Ω^{-1} cm^{-1}

$\varkappa$ = conductibilitatea termică exprimată în W/cm·grad.

Introducînd valorile găsite experimental pentru compusul intermetalic SbZn, cu proprietăți semiconductoare, în formula respectivă, rezultă

$$Z = \frac{[292.10^{-6}]^2\, 69{,}7}{1{,}7.10^{-3}} = 3{,}5.10^{-3},$$

Tabela 5

Date sinoptice asupra microstructurii şi principalelor caracteristici electrice ale celor mai reprezentative aliaje stibiu-zinc, determinate în lucrarea prezentă

Aliaj	Compoziţia nominală	Microstructura		Caracteristici electrice				$\varkappa\ 10^{-3}$ cal/cm s °C
		Constituienţi	μH_V	$\rho_{\mu\Omega\ cm}$	$\sigma_{\Omega^{-1}cm^{-1}}$	log. σ	$\alpha_{\mu V/°C}$	
60	Sb 99,86	grăunţi de Sb	92	44,6	22 426	4,351	33	48 [25]
62	Zn 15%	Sb-cristale primar eutectic Sb+ZnSb	102 272	175	5 721	3,757	90	—
63	Zn 20 Sb 80	eutectic Sb+ZnSb	298	246	4 062	3,608	102	—
52	Zn 30 Sb 70	eutectic Sb+ZnSb ZnSb primar	305 420	728	1 373	3,137	192	—
64	Zn 32,5 Sb 67,5	eutectic Sb+ZnSb ZnSb primar	— 437	4 976	201	2,303	220	—
81	Zn 34,5 Sb 65,5	ZnSb	443	13 009	76,8	1,885	240	—
82	Zn 35 Sb 65	ZnSb	453	14 320	69,7	1,843	292	7,1 [7]
72	Zn 37 Sb 63	ZnSb Zn_4Sb_3	409 135	10 008	99,9	1,999	261	—
55	Zn 37,5 Sb 62,5	ZnSb Zn_4Sb_3	397 128	9 994	100,5	2,002	250	—
73	Zn 39 Sb 61	ZnSb Zn_4Sb_3	390 132	4 010	249	2,396	205	—
65	Zn 40 Sb 56	Zn_4Sb_3	117	1 285	777	2,890	194	—
66	Zn 44 Sb 56	Zn_4Sb_3 Zn_3Sb_2	125 258	882	1 132	3,054	160	—
75	Zn 45 Sb 55	Zn_3Sb_2	262	697	1 433	3,156	158	—
76	Zn 50 Sb 50	Zn_3Sb_2 Zn eutectic	260 81	193	5 172	3,713	126	—
78	Zn 60 Sb 40	Zn_3Sb_2 Zn eutectic	248 77,1	63,2	15 810	4,199	95	—
67	Zn 80 Sb 20	Zn_3Sb_2 Zn eutectic	236 68,6	21,6	46 300	4,665	16	—
59	Zn 99,92	cristale Zn	64	7,28	137 360	5,137	− 0,12	268 [25]

valoare care este cu mult mai mare decît pentru metale, în care caz Z este de ordinul de mărime $10^{-4} \ldots 10^{-5}$.

Din consideraţiile amintite, care vor fi dezvoltate într-o lucrare viitoare, rezultă că semiconductorul SbZn poate fi folosit cu succes pentru construirea bateriilor termoelectrice.

Pe baza cercetărilor experimentale efectuate se pot stabili următoarele concluzii fundamentale:

1) Aliajele stibiu-zinc se caracterizează prin prezenţa unor faze intermetalice cu proprietăţi semiconductoare, ce devin deosebit de accentuate în cazul compusului SbZn.

2) Proprietăţile aliajelor cu structura heterofazică, reprezintă aproximativ media ponderată a caracteristicilor fazelor constituente, cu excepţia regiunilor din dreptul compusului SbZn unde apar maxime foarte pronunţate pe curbele compoziţie-proprietăţi şi cu excepţia microdurităţii care manifestă abateri datorită interacţiunii dintre fazele prezente.

3) Conductibilitatea electrică a compusului definit SbZn, variază în funcţie de temperatura absolută, după legea generală a semiconductorilor. La temperaturi joase predomină conductibilitatea extrinsecă, datorită impurităţilor, iar la temperaturi peste 360°K, apare conductibilitatea intrinsecă; s-a calculat energia de activare pentru tranziţiile termice găsindu-se egală cu 0,54 eV.

4) Toate aliajele, cu excepţia unui domeniu restrîns în partea zincului, se caracterizează prin conductibilitate lacunară (de tip p), apreciată pe baza semnului forţei termoelectromotoare şi a constantei Hall.

5) Între coeficientul forţei termoelectromotoare şi conductibilitatea electrică a aliajelor există o corelaţie de forma

$$\alpha = A - B \log \sigma$$

care a fost dedusă teoretic şi verificată experimental.

6) Luînd în considerare valorile forţei termoelectromotoare şi conductibilităţii electrice şi termice, se poate aprecia că semiconductorul SbZn poate fi folosit cu succes în construcţia termoelectrogeneratoarelor.

Pentru aceasta este necesar a fi cuplat cu un alt semiconductor de tip n (electronic), alegînd convenabil secţiunile respective şi temperatura sudurii calde pentru a se obţine un randament optim. Asupra acestei probleme se va reveni într-o lucrare viitoare.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ Sb-Zn

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исследуются полупроводниковые характеристики сплавов Sb-Zn, причем определяются изменения электрических и термоэлектрических свойств в зависимости от их состава и структуры. Дается обоснование способа приготовления и гомогенизации сплавов в вакууме или в атмосфере

аргона с использованием цинка 99,92% и сурьмы 99,86% и 99,9998%, очищенной путем зональной переплавки. При помощи микроструктурного анализа, с применением соответствующе выбранных травителей, выявляются составляющие сплавов различных составов, причем особое внимание обращено на определение соединения SbZn, Sb_3Zn_4 и Sb_2Zn_3. Вместе с тем определяется микротвердость наличных фаз. Микротвердости определенных соединений (SbZn = 453 кг/мм², Sb_3Zn_4 = 117 кг/мм² и Sb_2Zn_3 = 262 кг/мм²), имеющие весьма различные величины, могут служить прекрасным репером при физическом анализе сплавов. Подтверждается также предположение, что микротвердость первичных кристаллов меняется в результате взаимодействия с соседними фазами. Качественно выявляется тот факт, что фаза SbZn является оптически активной.

Определяется удельное электросопротивление сплавов в зависимости от их состава и структуры, причем получается очень резко выраженный максимум $\rho = 14{,}320\ \mu\ \Omega$ см для сплава SbZn. Таким образом выявляется полупроводниковый характер сплавов с содержанием Zn от 30 до 45%, особенно резко выраженный у SbZn. Для некоторых из этих сплавов исследуется и изменение электропроводности в зависимости от температуры. В связи с этим дается описание установки, использованной для измерений от температуры жидкого азота до 400°C. На соответствующей диаграмме ясно видны номинальная и действительная проводимость материала. На основании экспериментальных данных вычисляется энергия возбуждения тепловых переходов для носителей зарядов $\Delta\varepsilon$, причем она получается равной 0,46 eV.

Измерение термоэлектродвижущей силы в зависимости от состава сплавов указывает на неполный характер электропроводности большинства сплавов, а также дает практические указания относительно применения таких материалов при изготовлении термоэлектрогенераторов.

Дается теоретическая и экспериментальная проверка соотношения между термоэлектродвижущей силой и электропроводностью для всей системы сплавов Sb-Zn, имеющего вид: $\alpha = 456{,}5—81{,}4 \log. \sigma$. С точки зрения технического использования соединения SbZn для изготовления термоэлектрических батарей, полученная путем вычислений приведенная термоэлектродвижущая сила $Z = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$, намного больше, чем у металлов. В заключение приводится общая таблица структурных и электрических характеристик наиболее типичных исследованных сплавов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма равновесия системы Sb-Zn.

Рис. 2. — Диаграмма системы Sb-Zn в условиях термического неравновесия (по Угай).

Рис. 3. — Сурьма чистоты 99,86%. Столбчатые кристаллы. Протравка: 1% раствор азотнокислого серебра. × 70.

Рис. 4. — Цинк чистоты 99,92%. Равноосные двойниковые кристаллы. Протравка: хромистый ангидрид. × 70.

Рис. 5. — Сплав 82% Sb + 18% Zn. Первичные кристаллы сурьмы (нетравленой) на фоне эвтектики Sb+SbZn. Протравка: концентрированная соляная кислота. × 70.

Рис. 6. — Диаграмма микротвердости составных элементов в зависимости от химического состава сплавов.

Рис. 7. — Сплав Zn 80%+20% Sb. Первичные кристаллы $SbZn_3$ на фоне эвтектики с цинковой основой. Протравка: хромистый ангидрид. × 70.

Рис. 8. — Сплав состава: 61% Sb+39% Zn. Составные элементы: кристаллы SbZn (травленого) $+Sb_3Zn_4$ (нетравленого). Протравка: концентрированная соляная кислота. × 70.

Рис. 9. — Сплав состава: 56% Sb+44% Zn. Составные элементы: кристаллы Sb_3-Zn_4 (нетравленого) и Sb_2-Zn (травленого). Протравка: концентрированная соляная кислота × 70.

Рис. 10. — Сплав состава 63% Sb+37% Zn быстро охлажденный. Составные элементы: кристаллы Sb_3Zn корродированных перитектической реакцией, образующей соединение SbZn. Протравка: концентрированная соляная кислота. × 70.

Рис. 11. — Сплав состава 65% Sb+35%Zn. Оптически активные кристаллы соединения Sb-Zn, сфотографированные в поляризованном свете со скрещивающимися поляроидами. Протравка: 3rHCl + 1r этилового спирта. × 70.

Рис. 12. — Диаграмма изменения электросопротивления при 20°C в $\mu\Omega$ см в логарифмическом масштабе, в зависимости от состава сплава SbZn.

Рис. 13. — Схема установки для измерения удельного сопротивления при высоких температурах в потоке аргона. 1 — баллон с аргоном; 2 — редуктор давления; 3 — соединительная трубка; 4 — трубчатая электропечь; 5 — лодочка с зернами металлического титана; 6 — холодильники; 7 — платина-платинорадиевая термопара с милливольтметром; 8 — трансформатор; 9 — чаша с CaClr; 10 — соединительные трубки; 11 — вертикальная электропечь; 12 — образец в зажимах; 13 — кварцевый термометр 0—620°C; 14 — трансформатор системы Сименса-Плания; 15 — двойной мостик Томсона-Уистона; 16 — гальванометр; 17 % миллиамперметр; 18 — реостат; 19 — аккумуляторная батарея; 20 — выпускной канал; 21 — трехходовый кран; 22 — гидравлический замыкатель; 23 — вакуумный насос.

Рис. 14. — Диаграмма изменения электропроводности в логарифмическом масштабе ($\log \sigma$) в зависимости от обратной величины абсолютной температуры $\left(\frac{1}{T} = 10^3\right)$ для образцов 82 (Zn — 34,95%), 81 (Zn = 34,50%, т.е. с 0,5% сурьмы в избытке).

Рис. 15. — Схема установки для определения термоэлектродвижущей силы для сплавов Sb—Zn. 1 — селеновый выпрямитель; 2 — медный стержень с острым наконечником, нагреваемый внутри при помощи нихромового сопротивления; 3 — образец; 4 — деваровы сосуды, содержащие воду со льдом при 0°C, в которых находятся холодные спаи термопар; 5 — свинцовые или медные проводники; 6 — измерительный прибор.

Рис. 16. — Диаграмма изменения термоэлектродвижущей силы α в мкв/°C в зависимости от состава сплавов Sb—Zn.

Рис. 17. — Диаграмма соотношений между коэффициентом термоэлектродвижущей силы α в мкв/°C и логарифмом электропроводности σ в Ω^{-1}см$^{-1}$ для сплавов Sb—Zn.

CARACTÉRISTIQUES DE SEMI-CONDUCTEURS DES ALLIAGES ANTIMOINE-ZINC

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient les caractéristiques de semi-conducteurs des alliages antimoine-zinc tout en examinant le mode de variation de leurs propriétés électriques et thermoélectriques, en fonction de leur composition et de leur structure. Les auteurs justifient la méthode d'élaboration et d'homogénéisation des alliages dans des fioles dans lesquelles on a fait le vide ou qui sont remplies d'argon; ils ont utilisé du zinc à 99,92% et de l'antimoine à 99,86% et 99,9998% raffiné par fusion zonale. L'analyse de la microstructure, au moyen

de réactifs d'attaque convenablement choisis, permet aux auteurs de mettre en évidence les constituants des alliages de compositions variées; ils insistent particulièrement sur les composés définis SbZn, Sb_3Zn_4 et Sb_2Zn_3. Parallèlement, ils déterminent la microdureté des phases présentes. Les microduretés des composés définis (SbZn = 453 kg/mm², Sb_3Zn_4 = 117 kg/mm² et Sb_2Zn_3 = 262 kg/mm²), variant beaucoup d'un alliage à l'autre, peuvent constituer un moyen efficace pour l'analyse de leurs phases. L'hypothèse selon laquelle la microdureté des cristaux primaires se modifie à cause de l'interaction des phases voisines est également vérifiée. En outre, on met en évidence, qualitativement, que la phase SbZn est optiquement active.

Les auteurs ont déterminé la résistivité électrique en fonction de la composition et de la structure des alliages, en révélant l'existence d'un maximum très prononcé dans le cas du composé SbZn à $\rho = 14\,320$ $\mu\Omega$ cm. Le caractère de semi-conducteur des alliages ayant dans leur composition de 30 à 45% Zn ainsi établi est particulièrement important dans le cas du SbZn.

Pour certains de ces alliages, les auteurs ont étudié également le mode de variation de la conductibilité électrique en fonction de la température. Dans cet ordre d'idées, on décrit les installations utilisées pour des mesures allant de la température de l'azote liquide jusqu'à 400° C. Le diagramme correspondant montre clairement la conductibilité extrinsèque et intrinsèque du matériel. Sur la base des données expérimentales, on calcule que l'énergie d'activation des transitions thermiques pour les porteurs de charges $\Delta\varepsilon$ est de 0,46 eV. La mesure de la force thermoélectromotrice, en fonction de la composition des alliages, indique le caractère lacunaire de la conductibilité électrique dans la plupart des alliages et fournit des données pratiques sur l'utilisation de ces matériaux dans la construction des générateurs thermoélectriques.

La relation entre la force thermoélectromotrice et la conductibilité électrique est vérifiée théoriquement aussi bien qu'expérimentalement, dans tout le domaine du système d'alliages antimoine-zinc, et a la forme: $\alpha = 456{,}5 - 81{,}4 \log \sigma$. On remarque que, du point de vue de l'utilisation technique du composé SbZn pour la fabrication des batteries thermoélectriques, le calcul donne pour la force thermoélectromotrice (réduite) $Z = 3{,}5.10^{-3}$, une valeur beaucoup plus grande que pour les métaux.

Pour finir, les auteurs donnent un tableau comprenant l'ensemble des caractéristiques structurales et électriques des alliages les plus typiques qui ont été étudiés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système Sb-Zn.

Fig. 2. — Diagramme du système Sb-Zn dans des conditions de déséquilibre thermique (d'après Ugai).

Fig. 3. — Antimoine à 99,86% de pureté. Cristaux columnaires. Attaque à l'azotate d'argent, solution à 1%. 70 ×.

Fig. 4. — Zinc à 99,92% de pureté. Grains équiaxes, maclés. Attaque à l'anhydride chromique. 70 ×.

Fig. 5. — Alliage à l'antimoine 82% Sb + 18% Zn. Cristaux primaires d'antimoine (non attaqué) sur fond eutectique Sb + SbZn. Attaque à l'acide chlorhydrique concentré. 70 ×.

Fig. 6. — Diagramme de la microdureté des constituants en fonction de la composition chimique des alliages.

Fig. 7. — Alliage au zinc 80% Zn + 20% Sb. Cristaux primaires de $Sb_2 Zn_3$ sur fond eutectique à base de zinc. Attaque à l'anhydride chromique. 70 ×.

Fig. 8. — Alliage ayant la composition: 61% Sb + 39% Zn. Constituants cristaux formés de composés SbZn (attaqué) + $Sb_3 Zn_4$ (non attaqué). Attaque à l'acide chlorhydrique concentré. 70 ×.

Fig. 9. — Alliage de composition: 56% Sb + 44% Zn. Constituanţs: cristaux formés de composés de $Sb_3 Zn_4$ (non attaqué) et $Sb_2 Zn_3$ (attaqué). Attaque à l'acide chlorhydrique concentré. 70 ×.

Fig. 10. — Alliage de composition: 63% Sb + 37% Zn, refroidi plus rapidement. Constituants: cristaux de $Sb_3 Zn_4$, corrodés par la réaction péritectique pour la formation du composé SbZn. Attaque à l'acide clorhydrique concentré. 70 ×.

Fig. 11. — Alliage de composition: 65% Sb + 35% Zn. Cristaux optiquement actifs du composé SbZn photographiés à la lumière polarisée à polaroïdes croisés. Attaque: 3 parties de HCl concentré + 1 partie d'alcool. 70 ×.

Fig. 12. — Diagramme à l'échelle logarithmique de la variation de la résistivité électrique à 20° C en $\mu\ \Omega$ cm, en fonction de la composition des alliages Sb-Zn.

Fig. 13. — Schéma de l'installation pour la mesure, dans un courant d'argon, de la résistivité électrique aux températures élevées.

1, bouteille d'argon; *2*, réducteur de pression; *3*, tube de liaison; *4*, four tubulaire électrique; *5*, nacelles contenant des granules de titane métallique; *6*, refroidisseurs; *7*, couple thermoélectrique Pt-PtRh à millivoltmètre; *8*, transformateur; *9*, vase à sécher au $CaCl_2$; *10*, tubes de liaison; *11*, four électrique vertical; *12*, échantillon dans son dispositif de fixation; *13*, thermomètre à quartz de 0 à 620° C; *14*, transformateur Siemens-Plania; *15*, pont double de Thomson-Wheastone; *16*, galvanomètre; *17*, milliampéremètre; *18*, rhéostat; *19*, batterie d'accumulateures; *20*, tube d'evacuation; *21*, robinet à trois bras; *22*, fermeture hydraulique; *23*, pompe à vide.

Fig. 14. — Diagramme à l'echelle logarithmique (log σ) de la variation de la conductibilité électrique en fonction de l'inverse de la température absolue $\left(\frac{1}{T}\ 10^3\right)$ pour l'échantillon 82 (Zn 34,95%) et (81 Zn 34,50%), donc ayant un excès d'antimoine de 0,5%.

Fig. 15. — Schéma de l'installation pour déterminer la force thermoélectromotrice des alliages Sb-Zn.

1, redresseur à sélénium; *2*, barre en cuivre à extrémité pointue, et chauffée à l'intérieur par une résistence de nichrome; *3*, échantillon; *4*, récipients Dewar contenant un mélange d'eau et de glace à 0°C, ou sont maintenues les soudures froides des thermocouples; *5*, conducteurs en plomb ou en cuivre; *6*, appareil de mesure.

Fig. 16. — Diagramme de la variation du coefficent de la force thermoélectromotrice α en μ V/°C, en fonction de la composition des alliages Sb-Zn.

Fig. 17. — Diagramme de la corrélation entre le coefficient de la force thermoélectromotrice α en μ V/°C et de logarithme de la conductibilité électrique σ en Ω^{-1} cm^{-1} des alliages Sb-Zn.

BIBLIOGRAFIE

1. А. Ф. Жоффе, *Полупроводники в современной физике*. Издательство Академии Наук СССР, Москва-Ленинград, 1954.
2. T. Dulămiţă, D. Drimer, E. Fokt, Studii şi cercetări de metalurgie, *2*,151 (1958).
3. * * * *Amsterdam Conference of Semiconductors*. Physica, **XX**, *11* (1954).
4. Д. А. Петров, *Вопросы металлургии и физики полупроводников*. Москва, 1957, 5.
5. Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, Известия Акад. Наук СССР., ФО, *2* (1952).
6. И. В. Мочан, Журнал технической физики, **XVIII**, *12*, 1485 (1948).
7. Д. Дебяткова, И. П. Маслаковец, Л. С. Стилванс, Журнал технической физики. **XXII**, 1, 35 (1952).
8. H. Welker, Physica, **XX**, *11*, 893 (1954).
9. С. С. Шалыт, *Электропроводность полупроводников*. I. *Полупроводники в науке и технике*. Ленинград, 1957, 9.

10. Д. А. Петров, В. М. Глазов, Докл. Акад. Наук СССР, **120**, *2*, 293 (1958).
11. Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, Журнал технической физики, *12*, 1459 (1948).
12. Jemciujnîi, Zeitschr. Anorg. Chem., **49**, 384 (1905).
13. Tokay, Science Reports Tohoku Imp. University, 5 (1927).
14. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys (II ed) Ed. Mc. Graw-Hill, New York, 1958.
15. W. Loskiewicz, M. Orman, *Uklady rownowagi podrwjnych stopow metali.* Krakow, 1955, 334.
16. Holla, Nowothny, Tampa, Zeitschr. Anorg. und allg. Chem., **214**, 196 (1933).
17. И. А. Угай, Журнал неорганической химии, **III**, *3*, 678 (1958).
18. G. L. Kehl, *Metallographic Laboratory Practice.* New York, 1949, 433.
19. Е. В. Панченко и др., *Лаборатория металлографии.* Москва, 1957, глава IX, 479.
20. В. М. Глазов и сотр., Журнал физической химии, **XXXI**, *8*, 1891, (1957).
21. H. Winkler, Helv. phys. Acta, 7 (1955).
22. M. Protopopescu, Analele Romîno-Sovietice (Metalurgia), *4*, 17 (1958)
23. Ак. Н. С. Курнаков, *Работы в области цветной металлургии*, Москва, 1954.
24. K. V. Cimutov, *Tehnica cercetărilor fizico-chimice.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1957.

CERCETĂRI ÎN DOMENIUL OBȚINERII PULBERILOR DE FIER TIP FREM *)

DE

A. DOMȘA și A. PÁLFALVI

Dintre numeroasele metode de elaborare a pulberilor de fier, pe scară industrială au găsit aplicare largă următoarele 3 metode:

a) măcinarea în mori cu vîrtej,

b) pulverizarea fierului din fază lichidă,

c) reducerea combinațiilor chimice la temperaturi înalte.

Fiecare dintre aceste metode trebuie să fie temeinic studiată, atît din punctul de vedere al calității pulberii, cît și al prețului de cost și al investițiilor necesare pentru utilaj. Cunoscînd avantajele tehnologice și economice, se va putea alege metoda de elaborare cea mai potrivită pentru obținerea pulberii de fier cu anumite caracteristici și cea mai adecvată condițiilor locale.

Pentru producerea materiei prime necesare fabricării pieselor de mașini cea mai indicată metodă este măcinarea în mori cu vîrtej [1].

Metoda obținerii pulberii prin pulverizarea din fază lichidă este foarte răspîndită la obținerea metalelor neferoase; la elaborarea pulberilor de fier, datorită punctului de fuziune ridicat al oțelului și a fontei și formei dezavantajoase a granulelor, nu a găsit încă o răspîndire largă.

Metoda reducerii combinațiilor chimice la temperaturi ridicate, este foarte răspîndită în producția pulberilor metalice, fiind cea mai accesibilă din punctul de vedere al utilajului. Această metodă constituie obiectul cercetării de față.

În procesul de reducere prin varierea condițiilor de lucru, cum sînt: puritatea și granulația materiei prime, temperatura reducerii, durata procesului de reducere și compoziția mediului reducător, se pot obține diferite calități de pulberi.

În condițiile actuale din țara noastră, avînd foarte mari rezerve de gaz metan de o puritate excepțională, metoda elaborării pulberilor de fier prin reducere, prezintă un interes deosebit. Astfel, se pot obține pulberi cu proprietăți de presare și de sinterizare foarte bune, la un preț de cost avantajos.

*) Fier redus cu gaz metan.

Pentru produsele de mare puritate, se folosesc de obicei oxizii obținuți pe cale chimică, ce se reduc în curent de hidrogen pur. Întrucît, în mod normal nu se impun condiții așa de severe privitor la puritatea pulberii de fier, se pot folosi minereurile sau oxizii tehnici.

O deosebită importanță prezintă folosirea ca materie primă a foițelor de arsură de la laminare. Acest material care rezultă în cantități foarte mari la prelucrarea la cald a oțelului și are deci un preț extrem de redus, este întru totul corespunzător. Avînd în medie un conținut de 73—75% fier, respectiv aproape 100% oxizi de fier, poate fi considerat ca un minereu de fier, cu o puritate excepțională. Prin reducerea foițelor de arsură combinată cu separarea magnetică, se poate obține o pulbere de fier cu o puritate de 96—98%.

O altă problemă importantă în domeniul metalurgiei pulberilor este alegerea justă a mediului de reducere. Pentru reducerea oxizilor de fier pot servi atît mediile de reducere solide ca negrul de fum, praful de cărbune și de mangal, grafitul etc., cît și cele gazoase ca gazul metan, oxidul de carbon, hidrogenul, gazul de generator etc.

Pulberea de fier elaborată cu agenți reducători gazoși are o puritate mult mai ridicată, deoarece se evită intrarea în masa spongioasă de fier a cenușii, a impurităților și a surplusului de carbon neconsumat pentru reducere. Cel mai bun agent reducător este hidrogenul. Folosirea largă a hidrogenului este limitată nu numai de prețul ei ridicat, ci și de pericolul de explozie care împiedică cu desăvîrșire folosirea hidrogenului pur în cuptoarele industriale de dimensiuni mai mari.

În ultimul timp, în U.R.S.S. și în alte țări industriale, s-au făcut încercări de a folosi la reducerea oxizilor de fier gaze naturale [2]. În țara noastră încă din anul 1929 s-au făcut încercări de laborator pentru reducerea minereurilor cu gaz metan [3], [4].

Luînd în considerare toate metodele cunoscute de elaborare a pulberilor de fier pe calea reducerii și resursele din R.P.R., s-a stabilit o metodă proprie de reducere cu gaz metan, folosind ca materie primă foițele de arsură de la laminare. Această materie primă se ridică în țara noastră la aproximativ 30 000 tone anual.

PREGĂTIREA MATERIEI PRIME

Înainte de reducere, materia primă a fost supusă la diferite operații pregătitoare, ca: uscare, cernere, măcinare, sortare.

Materia primă conținînd circa 17% umiditate este uscată și cernută printr-o sită cu ochiuri de 1 mm, refuzul fiind de numai 2,5%. Prin această cernere se pot îndepărta aproape integral impuritățile mai grosolane.

Rezultatele medii ale analizelor de cernere a materiei prime uscate sînt trecute în tabela 1.

Se vede deci că pulberea este destul de fină, deoarece 31% trece prin sita cea mai fină de 60μ (10 000 de ochiuri/cm^2).

Finețea pulberii de fier redus depinde în foarte mare măsură de mărimea inițială a particulelor de oxizi. Foițele de arsură fiind foarte fragile, se macină

Tabela 1

Compoziția granulometrică inițială a foițelor de arsură

Nr. fracțiunii	Dimensiunile limită a granulelor mm	Greutatea fracțiunii %	Refuzul %
1	1 —0,4	5,26	5,26
2	0,4—0,2	15,91	21,17
3	0,2—0,1	23,08	44,25
4	0,1—0,06	24,26	68,51
5	<0,06	31,50	100,01
	Total	100,01	

extrem de ușor în mori cu bile cu un consum minim de energie. Astfel, prin reducere se poate obține, pulbere de fier cu o granulație foarte fină.

Măcinarea pulberii de fier redus, cu scopul de a obține granulații din ce în ce mai fine nu este recomandabilă deoarece printr-o măcinare de lungă durată, pulberea se oxidează din nou, iar în urma ecruisării duritatea particulelor crește în dauna aptitudinii de presare.

Prin încercările de măcinare a foițelor de arsură, în care s-a variat cantitatea încărcăturii, durata măcinării, numărul și mărimea bilelor și turația tamburilor de măcinare, s-au putut cunoaște condițiile măcinării precum și influența fiecărui parametru.

Rezultatele au fost apreciate pe baza diagramelor granulometrice Rosin-Rammler perfecționate de autori. Refuzurile procentuale de pe site fiind așezate în diagramă în funcție de mărimea deschiderii libere a ochiurilor sitei, punctele se vor găsi pe o dreaptă la orice pulbere obținută pe calea măcinării mecanice (fig. 1).

Din seria de rezultate reprezentate, se poate vedea că, în decursul măcinării, dreptele se deplasează spre colțul stîng superior al diagramei, ele rămînînd aproximativ paralele pentru același tip de moară. Din aceste studii sistematice s-au putut stabili condițiile optime de măcinare, în moara cu bile, indicate în tabela 2.

Tabela 2

Condițiile optime de măcinare în moara cu bile

	Caracteristici — condiții	Valoarea
Caracteristici	Diametrul tamburului . .	⌀23,4 cm
	Volumul tamburului . .	8,3 l
	Mărimea bilelor de oțel .	⌀25 mm
	Puterea motorului pentru 4 tambure	0,6 kW
Condiții optime	Turația tamburului . . .	n= 80 rot/min
	Nr. bilelor	200 buc.
	Greutatea încărcăturii . .	~ 5 kg
	Durata măcinării	30 min

După această măcinare, din pulberea de oxizi va trece prin sita de 60 μ o cantitate de 75% în loc de 31%, cum era inițial.

Productivitatea morii cu bile în condițiile de mai sus este mare.

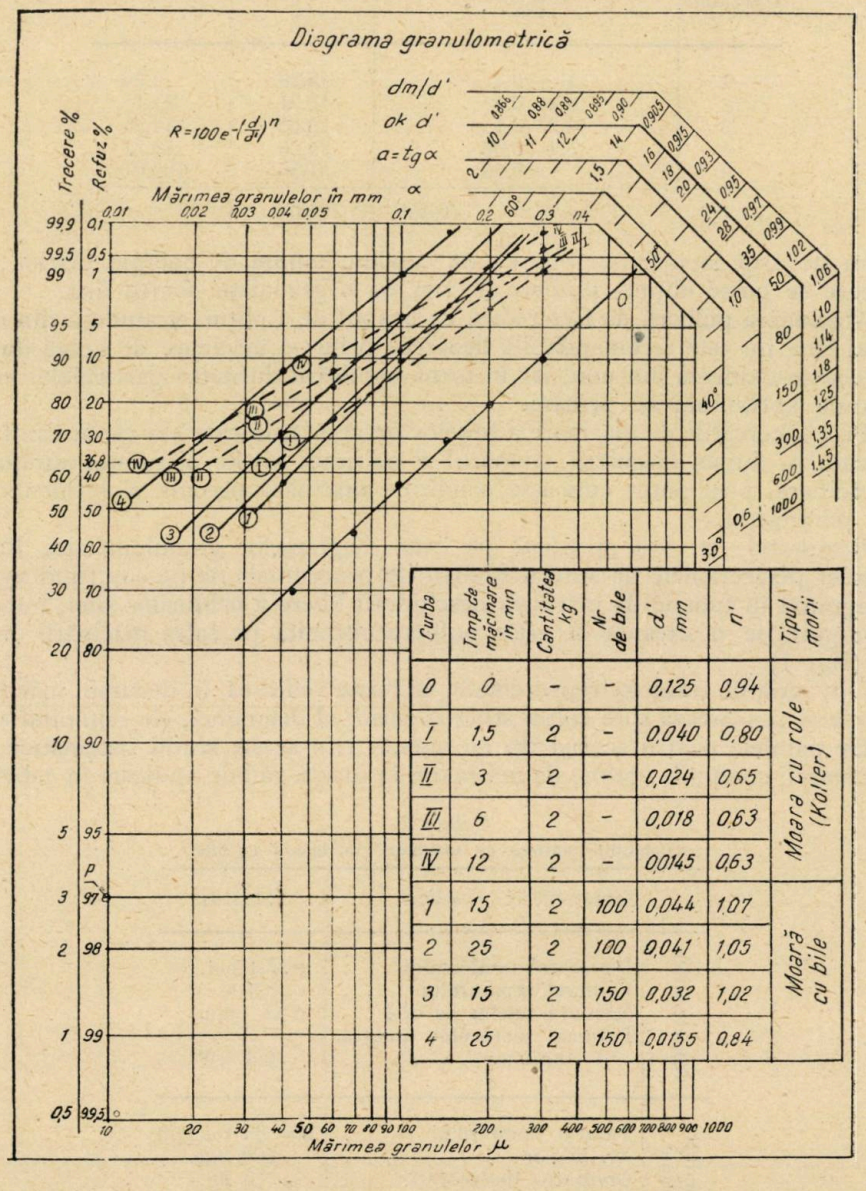


Fig. 1. — Diagrama granulometrică a măcinării foițelor de arsură.

În cazul prelucrării unor foițe de arsură cu multe impurități este de dorit să se mai introducă în procesul tehnologic de preparare și o separare magnetică, prin care se va putea mări mult puritatea pulberii de fier.

Forma granulelor la foițele de arsură este arătată în figura 2.

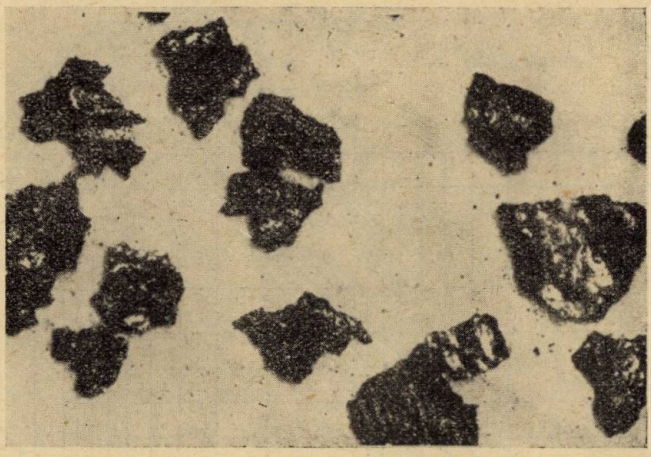


Fig. 2. — Forma granulelor la foițele de arsură 35 : 1.

REDUCEREA

Reducerea materiei prime astfel pregătite se poate realiza după cum au confirmat cercetările noastre, la temperaturile între 900—1050°C. Ca atmosferă reducătoare s-a folosit în majoritatea cazurilor gazul metan în formă naturală, sau în prealabil ars parțial. Reducerea s-a efectuat într-un cuptor tubular cu avans automat.

În cursul cercetărilor s-a constatat că la temperatura reducerii, mai ales în prezența suprafețelor catalizatoare, gazul metan este supus disocierii parțiale sau totale. Astfel în zona de reducere a cuptorului obținem o atmosferă reducătoare și carburantă.

Variind temperatura s-a observat că reducerea cu gaz metan sub 900°C practic nu are loc, deoarece metanul se disociază în măsură foarte mică. Urcînd temperatura la 900—1000—1050°C, reducerea decurge din ce în ce mai bine și mai rapid. Ca temperatură optimă putem indica 1000°C la care durata reducerii complete a foițelor de arsură este de 1,5 h. Folosirea temperaturilor prea ridicate nu se recomandă, deoarece în urma sinterizării pronunțate, rezistența aglomeratelor de fier redus crește în mod simțitor, îngreunînd, sau chiar împiedicînd dezintegrarea ulterioară.

În cazul debitelor prea mari de gaz, echilibrul dinamic din interiorul cuptorului se deranjează, rezultînd o carburare pronunțată a pulberii.

În privința compoziției granulometrice a foițelor de arsură, s-a constatat că pulberea fină se reduce mai greu, ceea ce se datorește așezării mai dense a pulberilor fine (volum de umplere mic).

Compoziția chimică medie a foițelor de arsură studiate este următoarea: C = 0,20%; Mn = 0,47%; Si = 0,30%; P = 0,020% și fier total = 73,6%.

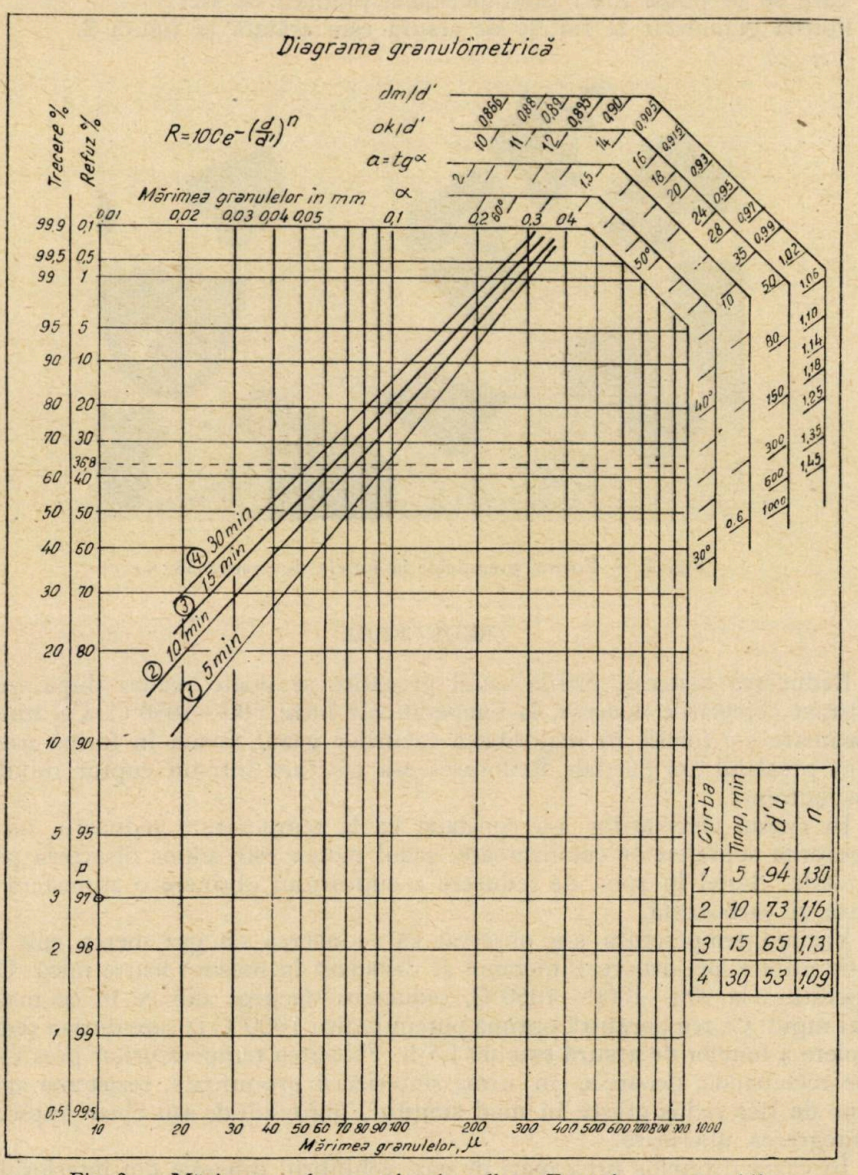


Fig. 3. — Măcinarea aglomeratelor de pulbere Frem în moara cu bile.

Prin reducerea cu gaz metan s-a obținut o pulbere având compoziția următoare: C = 0,28—1%; Fe = 90—96%; O = 3,2%. Pierderea de greutate în timpul reducerii este de 22—24%, ceea ce corespunde oxigenului îndepărtat. Astfel

din 1000 kg de foițe de arsură uscată, se obțin aproximativ 700 kg de pulbere de fier redus.

În pulberea de fier redus, carbonul este prezent, fie sub formă de particule fine de negru de fum, fie parțial combinat cu fierul, sub formă de cementită. Conținutul relativ ridicat de carbon a pulberii Frem, în unele cazuri este fără îndoială dezavantajos. De cele mai multe ori însă, se adaugă pulberii de fier moale 1—3% grafit cu scopul de a ridica conținutul de carbon și de a îmbunătăți proprietățile de presare. Prin urmare din pulberea de fier redusă cu gaz metan,

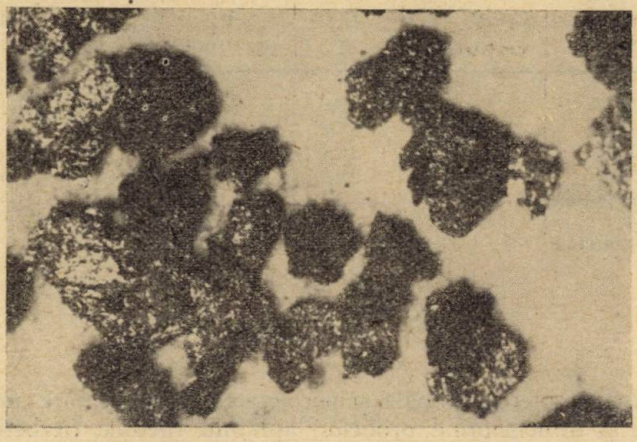


Fig. 4. — Forma granulelor de pulbere Frem. 35:1.

se pot obține prin sinterizare piese de oțel, fără adaose suplimentare de carbon. Acest fapt este deosebit de important la piesele de mașini sinterizate, unde se cere o rezistență mecanică ridicată.

Dacă însă se preferă un conținut scăzut de carbon, pulberea Frem se va supune înainte de presare unei recoaceri în atmosferă de hidrogen, sau amoniac disociat.

Prin folosirea ca mediu reducător a gazului metan parțial ars, se poate obține o pulbere de fier redus, aproape complet lipsit de carbon.

Pentru reducerea foițelor de arsură pe scară industrială se folosesc cuptoarele tubulare având secțiunea tubului dreptunghiular, lată. Materialul întins în strat subțire în nacele se reduce repede, productivitatea cuptoarelor se poate mări așezînd mai multe tuburi suprapuse în același cuptor.

O îmbunătățire simțitoare se poate obține prin înlocuirea încălzirii electrice a cuptoarelor prin încălzire cu gaz metan, ceea ce reduce în măsură foarte însemnată prețul pulberii.

Aglomeratele poroase rezultate din reducere, cu o densitate aparentă de 1,60 g/cm³ se pot dezintegra foarte ușor, obținîndu-se o pulbere fină de fier. Dezintegrarea decurge rapid și în condiții favorabile, oxidarea și ecruisarea pulberii evitîndu-se aproape complet (fig. 3).

Forma granulelor este neregulată cu suprafața rugoasă (fig. 4).

Structura lor este spongioasă, cu numeroși pori și defecte interioare, avînd o plasticitate ridicată.

Pentru determinarea volumului de umplere (V_u) și cel de scuturare (V_s) s-a folosit volumetrul Skott și aparatul de scuturare standard, calculîndu-se totodată și umplerile spațiale (U_u) și (U_s) în procente, date în tabela 3.

Tabela 3

Proprietățile volumetrice ale pulberii Frem comparativ cu pulberea Hametag

Granulația mm	V_u cm³/100 g	U_u %	V_s cm³/100 g	U_s %	Fluiditatea s/100 g
0,3—0,2	105	12,0	87	14	74
0,2—0,1	97	13,2	77	16	60
0,1—0,06	85	15,0	66	19	56
<0,06	68	19,0	45	28	nu curge
Granulația totală sub 0,4	79	16,2	56	22	50
Pulbere Hametag	51	38,0	37	32	~25

PRESAREA

Densitatea, umplerea spațială și porozitatea după presare au fost calculate din greutatea și dimensiunile probelor, aplicînd metoda fierberii în parafină. Folosind presiuni pînă la 6,5 t/cm², porozitatea se micșorează pînă la 24%, pe lîngă o densitate de 5,9 g/cm³ (tabela 4).

Tabela 4

Rezultatele presării pulberii Frem sub 0,4 mm

Presiunea p t/cm²	Densitatea ρ_μ g/cm³	Umplerea spațială U_p %	Porozitate totală		Porozitatea închisă P_i %
			calculată P_t %	determinată în ulei P_{tu} %	
0,5	3,08	39,4	60,6	60,4	3,1
1	3,60	46,2	53,8	53,1	5,2
1,5	3,95	50,7	49,3	49,0	6,3
2	4,30	55,1	44,9	44,6	6,8
2,5	4,54	58,2	41,8	41,0	7,1
3	4,91	62,9	37,1	37,0	7,4
3,5	5,10	65,3	34,1	34,1	8,0
4	5,28	67,6	32,4	32,4	8,7
4,6	5,43	69,5	30,4	30,4	9,8
5	5,58	71,5	28,0	28,0	10,4
5,5	5,70	73,0	27,4	37,4	10,6
6	5,81	74,5	25,8	25,8	10,8
6,5	5,90	75,6	24,6	24,6	11,0

Din diagrama logaritmică de presare a lui Konopicky [5], obținem o dreaptă (fig. 5).

Umplerea spațială extrapolată pentru presiunea $p = 0{,}5$ t/cm² este $U_o = 40\%$. Cu ajutorul acestei drepte de presare se poate stabili presiunea necesară pentru obținerea unei anumite densități sau porozități.

Un deosebit avantaj al pulberii Frem este rezistența mare la muchii.

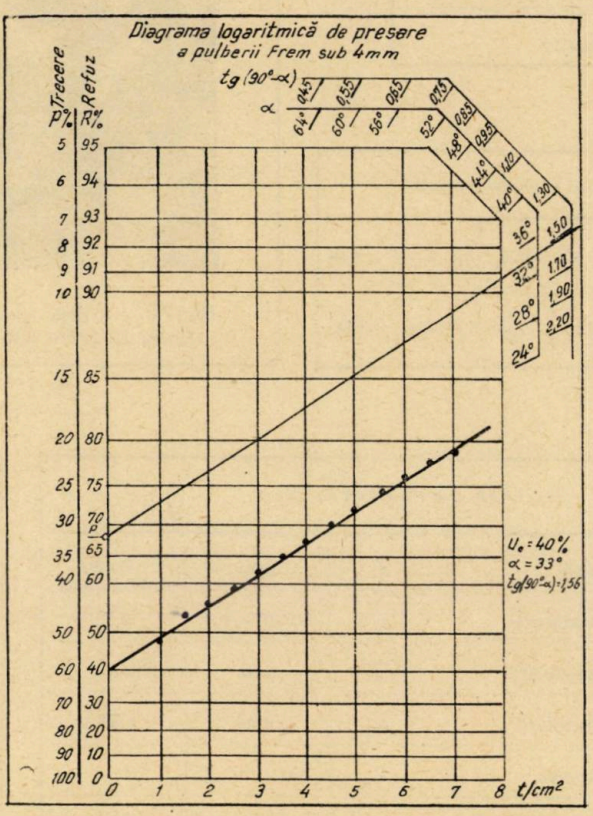


Fig. 5. — Diagrama logaritmică de presare a pulberii Frem sub 0,4 mm.

Pentru caracterizarea și folosirea justă a pulberii s-a întocmit fișa caracteristică (fig. 6).

SINTERIZAREA

Sinterizarea pieselor presate din pulberea Frem s-a efectuat de asemenea în cuptoare tubulare cu avans continuu. Temperatura de sinterizare a fost între 1050—1200°C. Ca atmosferă protectoare s-a încercat gazul metan, acesta însă a provocat o carburare pronunțată a pieselor și a depus pe suprafața acestora

FIŞĂ CARACTERISTICĂ

Pulberea:	Frem sub 0,4 mm
Producător:	Inst. politehnic CLUJ
Starea:	netratată

Compoziţia granulometrică

> 0,4	0,4–0,3	0,3–0,2	0,2–0,1	0,1–0,06	< 0,06
0	1,04	0,33	25,60	20,00	53,00

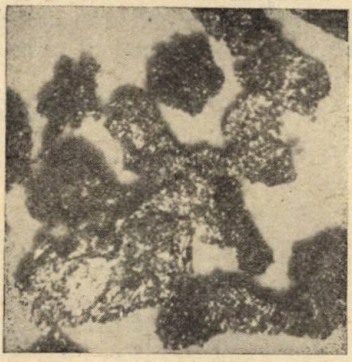


Fig. 6. — Fişa caracteristică a pulberii Frem sub 0,4 mm.

35:1

Datele caracteristice

Finețea granulelor	d'	mm	0,094
Lățimea de repartizare	1/n	$tg(90°-\alpha_1)$	0,77
Domeniul granulometric	$T90$	mm	0,22–0,025
Densitatea de umplere	ρ_u	g/cm³	1,27
Volumul de umplere	V_u	cm³/100 g	79
Umplerea spațială la umplere	U_u	%	16,2
Densitatea de scuturare	ρ_s	g/cm³	1,78
Volumul de scuturare	V_s	cm³/100 g	56
Umplerea spațială la scuturare	U_s	%	22
Umplerea spațială pt $p=0$ t/cm²	U_o	%	40
Înclinația dreptei de presare	m	$tg(90°-\alpha_2)$	1,56
Fluiditatea	Fl	s/100 g	50

Comp. chimică	
0 *)	3,2%
C	0,48%
Si	0,55%
Mn	0,42%
S	—
Fe	95%

*) Determinat după metoda simplificată de reducere cu hidrogen.

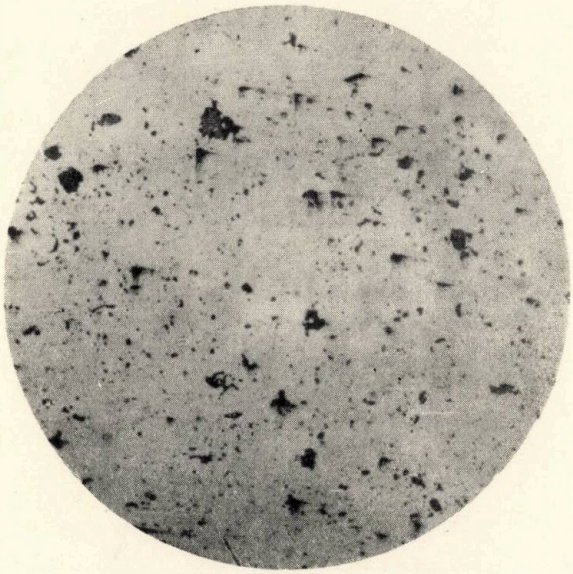


Fig. 7. — 300:1. Fără atac. Microstructura piesei din pulbere Frem sub 0,4 mm sinterizată 2 ore la 1200°C.

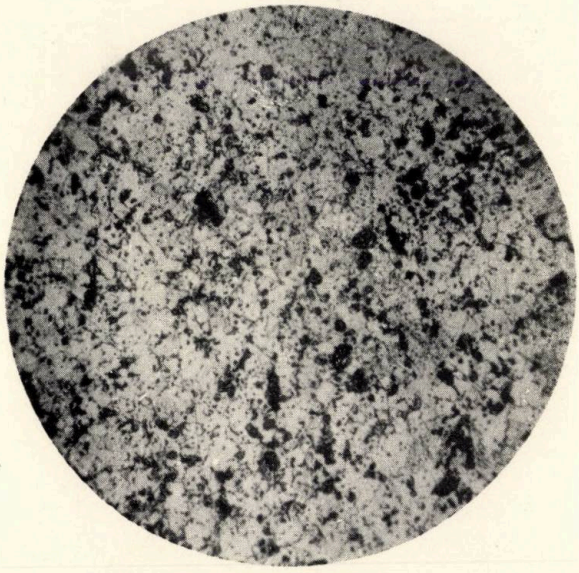


Fig. 8. — 300:1. Cu atac. Microstructura piesei din pulbere Frem sub 0,4 mm sinterizată 2 ore la 1200°C.

negru de fum. Cu gazul metan parțial ars, la un raport aer/gaz convenabil ales, s-au obținut rezultate bune: carburarea și depunerea negrului de fum a lipsit și sinterizarea pieselor presate s-a făcut complet.

Durata sinterizării se poate varia prin modificarea vitezei de avans a nacelelor și a fost cercetată între limitele 0,5—3 ore. O durată mai mare ar fi avantajoasă din punctul de vedere al rezistenței pieselor sinterizate, dar luînd în considerare productivitatea instalației de sinterizare, se recomandă ca valoare optimă aproximativ 2 ore.

Piesele din pulberea Frem sub 0,4 mm presate cu 5 t/cm^2 prezintă după sinterizare o contracție medie în direcția presării de 3,1%, iar perpendicular pe aceasta 1,7%. Valoarea contracției este importantă la dimensionarea matrițelor de presare.

În tabela 5 se arată proprietățile pieselor sinterizate din pulberea Frem sub 0,4 mm în comparație cu cele indicate în literatură pentru pulberea Hametag.

Tabela 5

Proprietățile pieselor de fier, sinterizate din pulbere Frem sub 0,4 mm și pulbere Hametag după Kieffer și Hotop

Proprietatea	Frem	Hametag
Presiunea, t/cm^2	6	6
Granulația, mm	sub 0,4	—
Temperatura de sinterizare, °C . .	1200	1250
Durata sinterizării, ore	2	2
Rezistența la rupere, kg/mm^2 . . .	18,5	16,0
Alungirea, %	5,3	5,8

Probele metalografice neatacate prezintă o porozitate fină și uniform repartizată, iar în unele locuri apar pori mai mari, coagulați și urme de oxizi (fig. 7).

Prin atac, numărul microporilor ce pot fi observați să mărește, deoarece se pun în evidență porii acoperiți de stratul Beilby (fig. 8).

Structura este ferito-perlitică cu zone reduse de perlită, ceea ce arată că în timpul sinterizării conținutul de carbon s-a micșorat simțitor.

CONCLUZII

Dat fiind că procedeul elaborării pulberilor de fier pe calea reducerii oxizilor prezintă mari avantaje tehnice și economice, perfecționarea lui prin utilizarea gazului metan are mare importanță pentru economia țării noastre. Utilizarea gazului metan nu numai ca agent reducător, ci și pentru încălzirea cuptoarelor de reducere (înlocuind astfel energia electrică scumpă) realizează un preț de cost foarte scăzut.

În timp ce la celelalte procedee de elaborare a pulberilor de fier, obținerea unor granulații fine prezintă mari dificultăți tehnice și economice, în cazul de față oxizii pot fi măcinați în prealabil cu ușurință, asigurînd după reducere o pulbere de finețea dorită.

Dirijarea procesului de reducere implică cunoașterea temeinică a corelației dintre temperatura și durata reducerii, debitul și compoziția atmosferei reducătoare, granulația și cantitatea de oxizi intrați în reacție etc.

Procedeul oferă deci posibilități largi de obținere a unor pulberi cu conținut dorit de carbon, fapt de mare importanță la elaborarea diferitelor piese de oțel sinterizat. Totodată pulberea Frem prezintă proprietăți tehnologice și fizico-chimice avantajoase, din care motive ea va constitui o materie primă de bază în industria metaloceramică.

Punîndu-se bazele producției pulberii Frem, se va putea dezvolta în R.P.R. o industrie a metalurgiei pulberilor de fier. Ea poate furniza industriei o varietate de piese și produse sinterizate ieftine, realizîndu-se totodată importante economii atît de materiale neferoase deficitare cît și de produse de import.

Laboratorul de tehnologia metalelor,
Institutul politehnic, Cluj

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА ТИПА ФРЕМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Учитывая, с одной стороны, известные методы изготовления железного порошка путем восстановления, а с другой стороны, крупные ресурсы газа-метана РНР, разработан новый метод изготовления железного порошка путем восстановления метаном, причем в качестве сырья используется прокатная окалина.

До восстановления сырье было подвергнуто подготовительным операциям: сушке, грохочению, измельчению, сортировке.

В то время как при других способах изготовления получение тонкозернистого железного порошка представляет большие технические и экономические трудности, в данном случае окись железа можно легко измельчить, что обеспечивает после восстановления получение желаемой тонкости порошка.

Восстановление исходного материала производилось при температурах 900—1050° в восстановительной атмосфере натурального или предварительно частично выгоревшего в трубчатой печи с автоматической подачей, метана.

Прессовка производилась при давлениях от 0,5 т/см^2 до 6,5 t/см^2 с определением плотности, пространственного заполнения и пористости.

Спекание производилось в трубчатых печах с непрерывной подачей при 1050—1200°С, с использованием частично сгоревший метан, при соответствующе выбранном соотношении воздух/газ.

Этот способ открывает широкие перспективы для получения железных порошков с заданным содержанием углерода, что очень важно при изготовлении различных деталей из спекаемой стали. В связи с этим отмечается,

что порошок Фрем, обладающий рядом выгодных технологических и физико-химических свойств, имеет все данные для того, чтобы стать основным исходным материалом в металлокерамической промышленности.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Гранулометрическая диаграмма измельчения прокатной окалины.
Рис. 2. — Вид зерен прокатной окалины. 35:1.
Рис. 3. — Измельчение агломерата порошка Фрем в шаровой мельнице.
Рис. 4. — Вид зерен порошка Фрем. 35:1.
Рис. 5. — Логарифмическая диаграмма прессовки порошка Фрем ниже 0,4 мм.
Рис. 6. — Характеристика порошка Фрем ниже 0,4 мм.
Рис. 7. — Нетравленный. Микроструктура детали из порошка Фрем ниже 0,4 мм спекаемой в течении 2 часов при 1200°С. 300:1.
Рис. 8. — Травленный. Микроструктура детали из порошка Фрем ниже 0,4 мм спекаемой в течении 2 часов при 1200°С. 300:1.

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DE LA PRODUCTION DES POUDRES DE FER DU TYPE FREM

RÉSUMÉ

Partant des méthodes courantes de fabrication de la poudre de fer par réduction et compte tenu des grandes ressources en gaz méthane de la République Populaire Roumaine, les auteurs ont mis au point une méthode originale de fabrication de la poudre de fer par réduction au méthane, en utilisant comme matière première la paille de laminage.

Avant de la soumettre à la réduction, la matière première subit les opérations suivantes de préparation: séchage, tamisage, mouture, triage.

Tandis qu'avec les autres procédés de fabrication des poudres de fer, la réalisation d'une granulation fine offre de grandes difficultés techniques et économiques, suivant le procédé proposé, les oxydes peuvent facilement être moulus au préalable, ce qui permet d'obtenir, après réduction, une poudre de la finesse voulue.

La réduction de la matière première a été obtenue dans un four tubulaire à avancement automatique, à des températures de 900 à 1 050° C, en atmosphère réductrice de gaz méthane à l'état naturel ou partiellement brûlé au préalable.

La compression a été faite à des pressions de 0,5—6,5 t/cm^2, en déterminant la densité, le remplissage spatial et la porosité correspondant à chaque pression.

Le frittage a été executé dans des fours tubulaires à avancement continu de 1 050 à 1 200° C, en utilisant un mélange de gaz méthane partiellement brûlé, dans un rapport air/gaz convenablement choisi.

Ce procédé offre de vastes possibilités d'obtenir des poudres à teneur voulue en carbone, ce qui est particulièrement important pour la fabrication des pièces

d'acier fritté. La poudre Frem possède, en outre, des propriétés technologiques et physico-chimiques des plus avantageuses, qui en font une matière première de base pour l'industrie métallo-céramique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme granulométrique de la mouture de la paille de laminage.
Fig. 2. — Forme des granules des pailles de laminage. 35:1.
Fig. 3. — Mouture des agglomérés de poudre Frem dans le moulin à billes.
Fig. 4. — Forme des granules de poudre Frem. 35:1.
Fig. 5. — Diagramme logarithmique de compression de la poudre Frem sous 0,4 mm.
Fig. 6. — Fiche caractéristique de la poudre Frem au-dessous de 0,4 mm.
Fig. 7. — Microstructure de la pièce en poudre Frem au-dessous de 0,4 mm, frittée pendant 2 heures à 1 200°C. Sans attaque. 300:1.
Fig. 8. — Microstructure de la pièce en poudre Frem, au-dessous de 0,4 mm, frittée pendant 2 heures à 1 200°C. Avec attaque. 300:1.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Domşa, G. Müller, H. Colan, V, Nicolae, V. Moldovan, *Contribuţii la problema elaborării pulberilor metalice.* Institutul politehnic Cluj, Lucrări ştiinţifice, **I,** 91—97 (1958).
2. Г. В. Самсонов, С. Я. Плошткин, *Производство железного порошка.* Металлургиздат, Москва, 1957, 30.
3. P. Dumitraşcu, *Acţiunea gazului natural « Metan » din Transilvania asupra sesquioxidului de fier.* Memoriu — Uzinele de Fier Reşiţa, decembrie (1929).
4. C. Cîndea, I. Kuhn, *Reduction von Eisenerzen mit Naturgas.* Buletinul Societăţii de chimie din Romînia, **XVI,** *1—2,* 47,60 (1934).
5. R. Kieffer, W. Hotop, *Sintereisen und Sinterstahl,* J. Springer, Viena, 1948, 126.

CERCETĂRI ASUPRA POSIBILITĂŢII DE DEFORMARE PRIN LAMINARE A FONTELOR CU GRAFIT NODULAR

DE

I. DRĂGAN şi C. RIZESCU

Fonta reprezintă unul din cele mai răspîndite materiale în industria constructoare de maşini. Aceasta se explică atît prin preţul ei de cost scăzut, cît şi prin unele proprietăţi care o avantajează faţă de celelalte materiale (prelucrare mecanică bună, rezistenţă la uzură, sensibilitate mică la concentraţii de tensiuni, amortizare bună a vibraţiilor, proprietăţi bune de turnare etc) [1].

Dezvoltarea utilizării acesteia s-a făcut însă, paralel cu progresele realizate în obţinerea unor calităţi de fontă cu rezistenţa la rupere din ce în ce mai mare, ajungîndu-se de la 8—12 kg/mm^2 cît se obţinuse pînă în anul 1850, la 12—18 kg/mm^2 la sfîrşitul secolului 19 şi depăşind 40 kg/mm^2 în timpurile noastre [2].

Mărirea rezistenţei la tracţiune a fost însă însoţită şi de o îmbunătăţire esenţială a altor proprietăţi mecanice, cum sînt mărirea rezistenţei la oboseală, a proprietăţilor de uzură etc.

Totuşi, utilizarea fontei ca material de fabricaţie prezintă în ultimul timp o reducere simţitoare a poziţiei sale în cadrul materialelor de fabricaţie.

Faptul acesta îşi găseşte expresia în cifrele de producţie a fontei, ele rămînînd practic aceleaşi începînd din anul 1940 [2] deşi calitatea fontei s-a îmbunătăţit simţitor, densitatea şi necesităţile populaţiei au sporit, iar realizările tehnicii sînt în continuă creştere.

O oarecare înviorare a acestei situaţii a produs-o descoperirea fontei cu grafit nodular care cu toate că nu a putut produce o revoluţie în cifrele de producţie a fontei, totuşi a mai ameliorat declinul pe care îl prezintă în actuala situaţie utilizarea fontei ca material de fabricaţie.

Introducerea fontei cu grafit nodular în producţia curentă a însemnat un mare progres, totuşi acest lucru n-a reprezentat decît « piatra finală » a unei evoluţii, care a urmărit zeci de ani, obţinerea acelei forme de grafit în fontă, care să reducă cel mai puţin rezistenţa materialului, matricei, păstrîndu-i, însă în largă măsură proprietăţile caracteristice.

În această situație s-ar părea că, în afară doar de unele perfecționări pentru evoluția în ansamblu, nu ar mai exista în direcția aceasta alte condiții fundamentale de progres.

Văzută din acest punct de vedere, problema deformării plastice a fontei ar putea da un nou impuls în evoluția utilizării fontei ca material de fabricație.

Dacă se consideră că o mărire esențială a proprietăților mecanice ale fontei (fără elemente speciale de aliere) prin metode pur de turnătorie și metalurgie este greu posibilă, atunci singura cale prin care s-ar mai putea îmbunătăți proprietățile mecanice ale acestui material, precum și lărgirea domeniilor de utilizare nu ar putea fi decît prelucrarea prin deformare plastică.

Primele încercări de prelucrare plastică s-au făcut asupra fontelor cenușii.

Rezultatele obținute cu toate că au fost din cele mai încurăjătoare, totuși, datorită procesului tehnologic complicat (interval strîns al temperaturilor de deformare, aplicarea unor coeficienți mici de reducere etc.) nu au avut un larg răsunet printre specialiștii din industrie. Merită totuși să redăm unele date obținute în urma acestor cercetări [3].

În fontele grafitice, deformarea la cald, independentă de conformația grafitului este însoțită de o creștere generală a proprietăților mecanice, și această creștere este cu atît mai mare cu cît forma inițială a grafitului a fost mai nefavorabilă [1].

Îmbunătățirea proprietăților mecanice obținute în felul acesta este cauzată de orientarea dirijată a grafitului și de distrugerea structurii de turnare (obținîndu-se datorită procesului de deformare, o granulație mult mai fină a masei metalice de bază).

Este de mare importanță faptul că, pe lîngă o rezistență ridicată la tracțiune, se constată obținerea unor limite de alungire foarte sensibil mărite (tabelă). De asemenea sînt remarcabile valorile obținute referitoare la comportarea față de solicitări de durată. Se vede din figura 1 că în această privință fonta deformată ajunge să prezinte valori similare ca în cazul oțelului de arcuri aliat cu siliciu.

Tabelă

Caracteristici	Fonta cenușie de calitate	Fonta cenușie prelucrată prin deformare plastică
σ_r, kg f/mm²	30...45	90...120
σ_c kg f/mm²	—	60...70
δ %	max. 0,5	2...5
H_B	175...225	250...320
E, kg f/mm²	10 000...15 000	16 000...19 000
σ_{-1}, kg f/mm² (la încovoiere)	10...15	25...40
σ_{-1}, kg f/mm² (la tracțiune-compresiune)	4...10	20...28

Pe cînd însă proprietățile mecanice ale fontei deformate prezintă valori similare oțelurilor, comportarea ei la uzură corespunde celei a fontei cenușii de înaltă calitate. Astfel s-a constatat în urma încercărilor efectuate că segmenții

de pistoane din fontă deformată plastic, prezintă aceiași rezistență la uzură (în unele cazuri superioară chiar) ca cei din fontă specială pentru segmenți.

De asemenea în privința comportării la coroziune, și aci se observă proprietățile superioare ale fontei deformate plastic, față de cele ale oțelurilor sau ale fontei obișnuite. În figura 2 se arată în mod clar această superioritate a fontei deformate plastic, în cazul unei atmosfere industriale.

Apariția însă a fontei cu grafit nodular a deschis perspective și mai mari problemei deformării plastice la cald a fontelor.

Avînd în vedere faptul că fonta cu grafit nodular se aproprie mai mult de oțel decît de fonta cenușie, posibilitatea forjării, presării sau laminării ei apare mult mai interesantă [2].

Cu toate că pînă în prezent, în literatură sînt foarte puține lucrări în această problemă, totuși considerăm că unii cercetători au experimentat și deformabilitatea acestui nou tip de fontă. Chiar primele lucrări care se ocupă de proprietățile mecanice ale fontei cu grafit nodular [4], [5] relevă buna deformabilitate la cald a acestui material. Rezultatele au fost apoi confirmate ulterior însă numai la încercări de deformare prin presare cu unicul scop de a confirma deformabilitatea fontei cu grafit nodular, fără însă a lărgi aceste studii și asupra caracteristicilor tehnologice a procesului de deformare plastică.

Autorii prezentei lucrări prin studiile pe care le-au întreprins și-au propus tocmai acest lucru și anume, să caute prin încercările ce le-au efectuat să deducă unele observații în legătură cu caracteristicile de ordin tehnologic ale deformabilității prin laminare a fontelor cu grafit nodular.

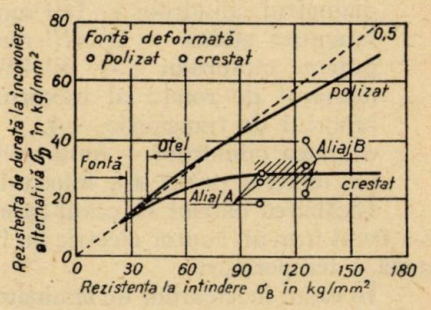


Fig. 1. — Rezistența de durată a oțelului, a fontei cenușii și a fontei deformate.

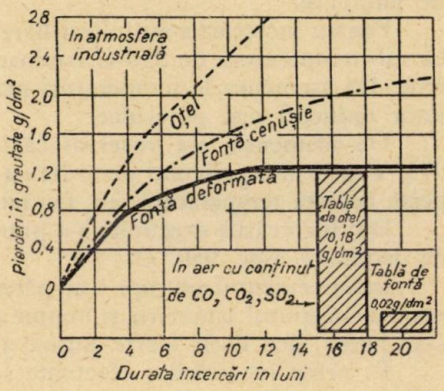


Fig. 2. — Stabilitatea de coroziune a diferitelor materiale în diverse atmosfere după L. Andreiew.

Încercările efectuate

S-a folosit pentru studiile efectuate un singur tip de fontă cu următoarea compoziție chimică:

C = 2,8%; Mn = 0,7%; Si = 3,0%; P = 0,135%; S = 0,010%.

Încercările de deformare s-au executat la două instalații de laminare și anume:

a) laminorul de laborator din cadrul Centrului de cercetări metalurgice;
b) trenul pregătitor şi finisor de la laminorul de profile de la Uzinele metalurgice dunărene Brăila.

Prima instalaţie (şi la care s-a executat şi cel mai mare număr de experienţe) prezintă următoarele caracteristici:

diametrul cilindrilor — 160 mm,
lungimea tăbliei — 410 mm,
puterea motorului — 40 kW,
numărul de rotaţii al motorului — 984 rot/min,
raportul de transmisie — 4,
calitatea cilindrilor — fontă cenuşie.

Ca materie primă s-a folosit bare de secţiune dreptunghiulară.

Încălzirea barelor în cazul încercărilor executate la laminorul de laborator, s-a făcut într-un cuptor electric cu bare de silită cu posibilitatea de reglare automată a temperaturii.

În cazul încercărilor de laminare de la I.M.D. încălzirea materialului s-a făcut în cuptorul cu propulsie existent la linie. Operaţia de încălzire a decurs astfel:

S-a încălzit materialul pînă la temperatura de 600° C apoi s-au introdus barele la gura de evacuare a cuptorului şi s-a continuat încălzirea pînă la temperatura de laminare.

Pentru încercări s-au folosit bare încălzite între 800 şi 1000° C. S-a observat că sub temperatura de 850°C laminarea merge foarte greu, materialul fiind prea rece. De asemenea la temperaturi mai joase există pericolul de fisurare în cazul unor reduceri mai puternice.

De asemenea, s-a observat că încălzirea materialului la temperaturi peste 975° C prezintă pericolul de ardere a materialului şi majoritatea barelor încălzite peste această temperatură au fisurat chiar de la prima trecere de laminare.

Din încercările executate s-a putut deduce că temperatura optimă de început de laminare este 950° C.

Inconvenientul pe care s-ar părea că-l prezintă folosirea acestei temperaturi pentru începutul laminării şi anume că ar fi prea scăzută şi că în consecinţă nu s-ar putea face decît foarte puţine treceri, nu este real.

În urma încercărilor efectuate s-a putut constata următorul fenomen:

Dacă laminarea decurge suficient de repede iar coeficientul mediu de reducere depăşeşte 20%, se poate face practic un număr mare de treceri fără ca temperatura medie a barei să scadă prea mult.

Autorii dau următoarele explicaţii acestui fenomen:

Deformarea plastică a fontelor are loc cu frecări interne mult mai mari decît în cazul oţelurilor. Alunecarea straturilor, alungirea grăunţilor de grafit în direcţia de laminare, difuzia atomilor de carbon datorită tensiunilor mari ce iau naştere în timpul laminării, formarea unor centre noi de aglomerare a carbonului, formarea de faze noi etc., toate duc probabil la dezvoltarea unei cantităţi de căldură internă care acoperă pierderile ce au loc prin radiaţie.

De asemenea, prezintă importanţă şi faptul că fonta formează un strat de oxid mai gros la suprafaţă care joacă rolul de izolator micşorînd astfel pierderile ce ar trebui să aibă loc prin radiaţie.

Numai astfel se explică faptul că autorii au reuşit să lamineze bare suficient de subţiri (4 . . . 12 mm) într-un număr destul de mare la treceri (3—6 treceri)

fără ca temperatura să fi scăzut sub 900°C (s-a observat la unele treceri la care s-au aplicat reduceri puternice chiar o ușoară creștere a temperaturii în loc de o scădere a sa).

Aceste observații vin să infirme concepția unor autori, care susțin imposibilitatea deformării la cald a fontelor datorită regimului restrîns de temperaturi de laminare pe care-l cer aceste materiale.

Dacă acest lucru poate avea o oarecare valabilitate pentru cazul fontelor albe sau cu grafit lamelar unde datorită condițiilor structurale nu se pot aplica reduceri suficient de mari și deci nu se poate împiedica răcirea prea repede a materialului, el nu mai prezintă însă justificare pentru cazul fontelor cu grafit nodular care (după cum vom arăta în continuare) sînt capabile să suporte reduceri de deformare similare ca în cazul laminării oțelurilor moi.

Experiențele executate de autori au demonstrat pe deplin că în cazul laminării fontelor cu grafit nodular folosindu-se o temperatură de început de laminare de 950°C este suficient pentru a putea executa un număr normal de treceri (similar ca în cazul oțelurilor) fără a exista pericolul de răcire a materialului sub 800° — 850°C, datorită tocmai cantității mari de căldură internă ce se degajă în timpul deformării prin laminare a acestui material.

În ceea ce privește condițiile de prindere, încercările executate atît la laminorul experimental cît și la I.M.D. au arătat că fonta cu grafit nodular se comportă la fel ca un oțel moale. La viteza de 2,7 m/s s-au atins unghiuri de prindere $\alpha = 18°20'$.

La viteza de 4 m/s s-au atins unghiuri de prindere de $\alpha = 17° 30'$.

Aceste date au fost confirmate și de alte lucrări [6].

În ceea ce privește încercările efectuate pentru a se determina valorile maxime ale coeficienților de reducere pe trecere și totali, s-au folosit bare de diverse grosimi (de la 8 pînă la 20 mm) și diverse lățimi (de la 20 pînă la 30 mm).

La laminarea acestor dimensiuni s-a variat atît coeficienții de reducere pe trecere cît și coeficienții totali de reducere.

S-au aplicat reduceri pe înălțime cuprinse între 15% pînă la 60% și coeficienți de lungire cuprinse între 1,2 pînă la 1,7 fără să se fi observat, ca un caz general, fisurarea materialului.

Experiențele efectuate au demonstrat pe deplin posibilitatea laminării fontelor cu grafit nodular, utilizîndu-se coeficienți de lungire pe treceri similari coeficienților utilizați în cazul oțelurilor obișnuite.

Prezentăm printr-o serie de micrografii cîteva din rezultatele obținute de autori în problema laminării fontelor cu grafit nodular.

S-a plecat de la structura de turnare a materialului (fig. 3): fontă cu grafit nodular, cu separări de grafit bine individualizate, într-o masă de bază ferito-perlitică.

În figura 4 se arată același material după ce a suferit o ușoară deformare și anume: de la o bară cu secțiunea dreptunghiulară de 14,65 × 21,7 mm și după o trecere s-a ajuns la o secțiune de 12,4 × 23,65 mm. Separările de grafit nu au suferit decît o ușoară deformare cu toate că gradul de reducere pe înălțime a fost de 15,2%.

Aici este interesant de remarcat faptul că separările de grafit indică o alungire ceva mai sensibilă în direcția lățirii materialului (fig. 4*b*) decît în direcția lungirii

sale (fig. 4*b*). La o mărire mai mică (100) (fig. 5*a* și 5*b*) deformarea separărilor de grafit este aproape imperceptibilă.

În figura 6*a* se arată micrografia aceluiași material însă după o trecere ceva mai puternică decît în cazul precedent și anume s-a pornit de la secțiunea de 13,2 × 23,15 mm și s-a ajuns după laminare printr-o singură trecere la o secțiune de 9,4 × 26,5 mm deci s-a utilizat un grad de reducere pe înălțime de 28,8%. Se observă în acest caz o deformare mai accentuată a separărilor de grafit observabilă și la măriri mai mici (fig. 6*b*). Totuși, cu toate că reducerea a fost destul de puternică, aspectul grafitului rămîne încă nodular.

Nu același lucru s-a obținut însă după o reducere încă mai puternică. Astfel pornindu-se de la aceeași materie primă s-a aplicat un grad de reducere pe trecere de 39,2% și anume s-a pornit de la o secțiune de 13,85 × 21,75 mm și s-a ajuns după laminare la 8,4 × 26,8 mm. Cu toate că reducerea a fost suficient de puternică fețele laterale ale materialului prezintă un aspect normal (fig. 7).

Separările de grafit sînt însă de data aceasta deformate puternic atît în direcția lățirii materialului (fig. 8*a*) cît și în direcția lungirii sale (fig. 8*b*). Această deformare a separărilor apare suficient de clară și în cazul unei măriri mai mici (fig. 8*c*).

Important de remarcat este faptul că la majoritatea separărilor de grafit conturul nodulei se păstrează încă sub formă continuă (mai alungit, apropiindu-se de forma unei lamele, în direcția lungirii materialului).

În figura 9 se reprezintă micrografiile materialului laminat într-o singură trecere, caz la care s-a aplicat însă un grad de reducere foarte puternic și anume 61,4% de la o secțiune dreptunghiulară de 15 × 20,1 mm la o secțiune de 5,8 × 29,25 mm.

În acest caz, conturul continuu al nodulei nu se mai păstrează decît în direcția lățirii materialului (și aici nu pentru toate separările, fig. 9*a*) pe cînd în direcția lungirii materialului conturul a fost spart luînd la extremități în direcția lungirii forma unor filamente (fig. 9*b*).

Acest lucru se vede mai clar în figura 10 care reprezintă micrografia materialului redus într-o singură trecere cu 63,2% și anume de la 20,3 × 14,2 mm la 7,5 × 23,6 mm.

Micrografiile din figurile 11 și 12 reprezintă fonta laminată prin mai multe treceri. În primul caz, este vorba de o bară laminată în două treceri de la secțiunea 14,7 × 24,5 mm la 4,5 × 34,55 mm adică cu un grad de reducere total de 69,5% (fig. 11*a* și 11*b*) și în acel de-al doilea caz același material laminat în trei treceri de la secțiunea 16,8 × 22,4 mm la 7,2 × 32 mm adică cu un grad de reducere total de 57,0% (fig. 12*a* secțiunea transversală pe direcția de laminare și figura 12*b* secțiune paralelă cu direcția de laminare).

De asemenea în micrografia din figura 13 se arată aspectul fețelor laterale ale materialului laminat după cele trei treceri.

Din cele arătate cît și pe baza celorlalte rezultate obținute de autori prin laminarea altor probe se poate ajunge la concluzia că nodulele de grafit își păstrează conturul continuu pînă la un grad de reducere pe înălțime de aproximativ 40%. Peste această reducere, în special în direcția laminării, nodulele se lungesc puternic spre extremități formînd la capete niște filamente foarte subțiri. Cu cît reducerea crește cu atît întreaga formă a nodulei tinde să capete forma de filament.

Nu s-au observat însă în nici un caz fisuri sau discontinuități în material.

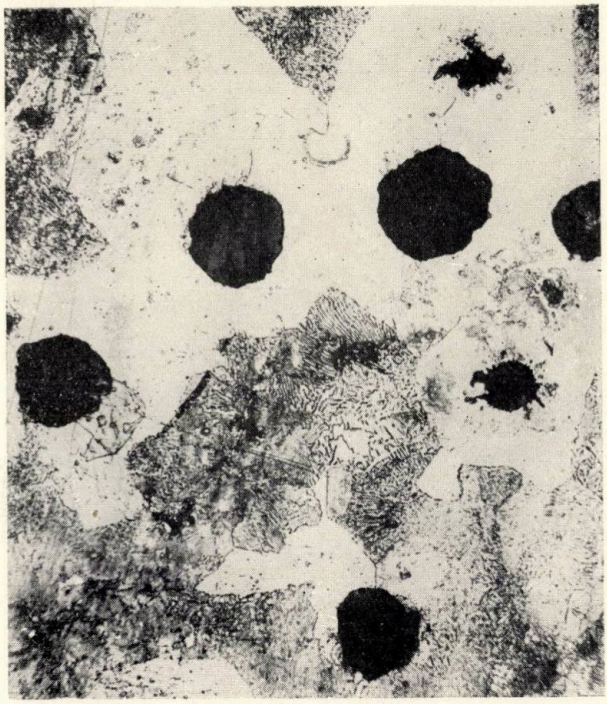


Fig. 3. — × 400. Structura de turnare a fontei cu grafit nodular.

a

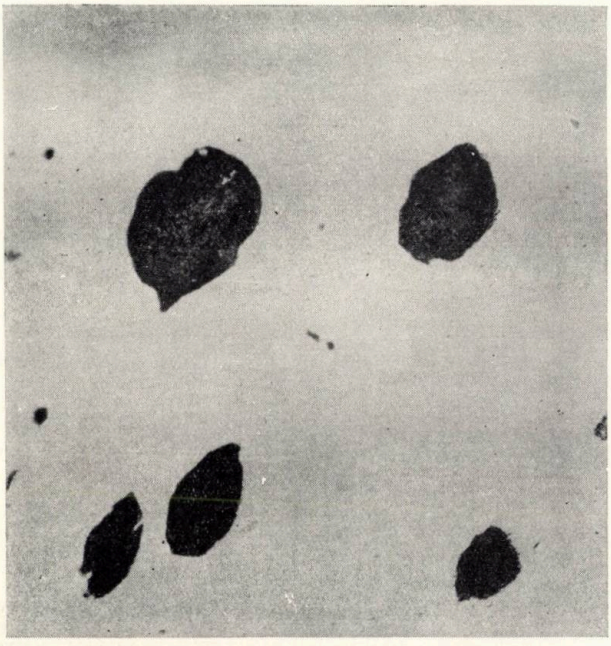
b

Fig. 4 *a* și fig. 4 *b* × 400. — Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 15,2%.

a

b

Fig. 5 *a* și fig. 5 *b* × 100. Fonta cu grafit nodulară deformată cu un grad de reducere de 15,2%.



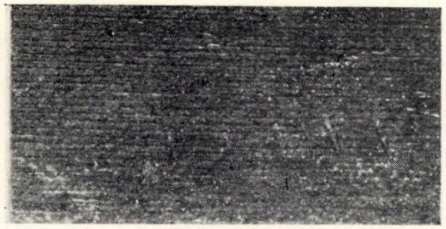
a

Fig. 6*a*. — × 400 Fonta cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 28,8%.

b

Fig. 6*b*. — × 100. Fonta de grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 28,8%.

Fig. 7. — × 4. Feţele laterale ale unei bare din fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 25,2%.



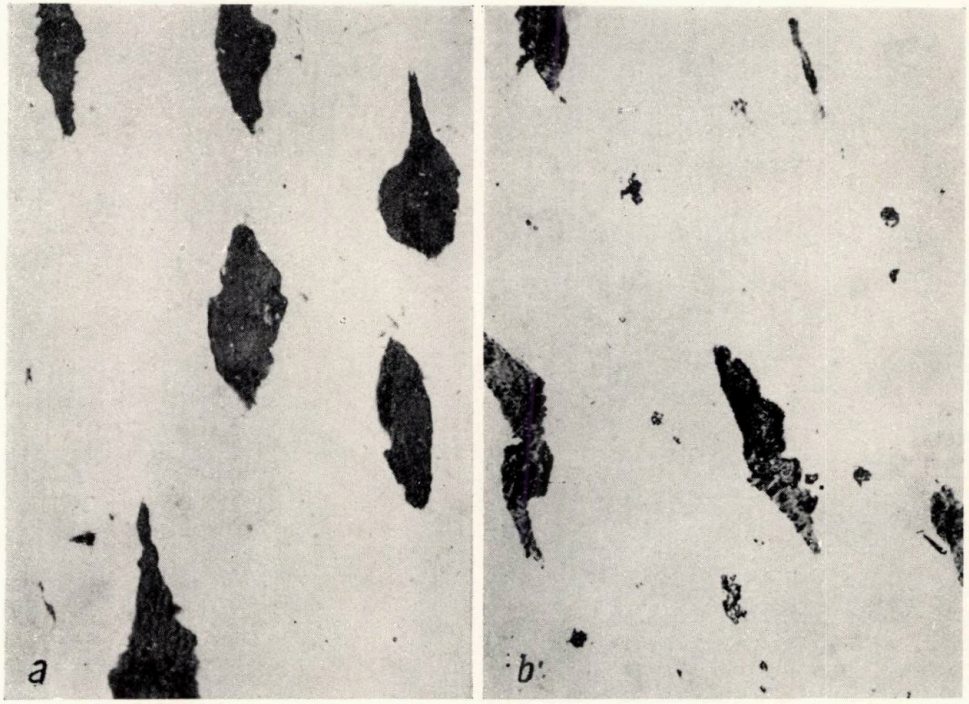
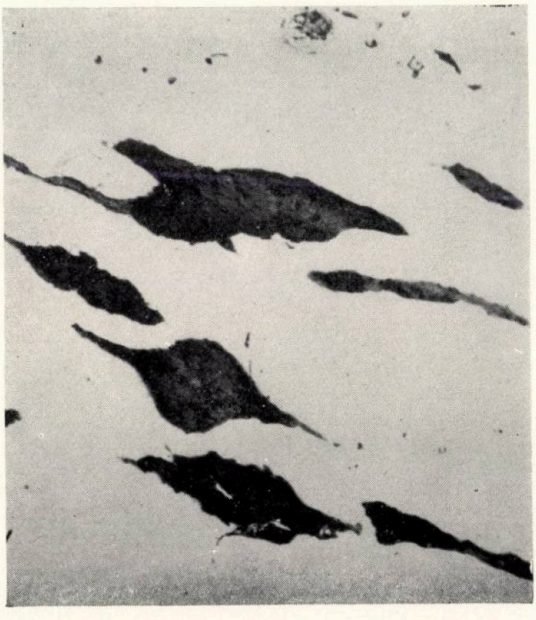


Fig. 8 *a* şi fig. 8 *b* × 400. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 25,5%; fig. 8 *c*. — × 100. Fontă de grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 25,5%.

a



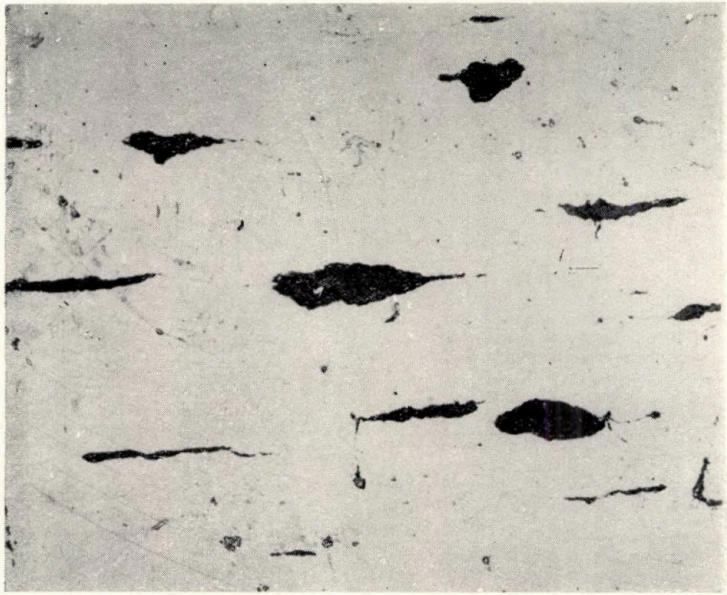
b

Fig. 9*a* şi fig. 9*b*. — × 400. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 61,4%.

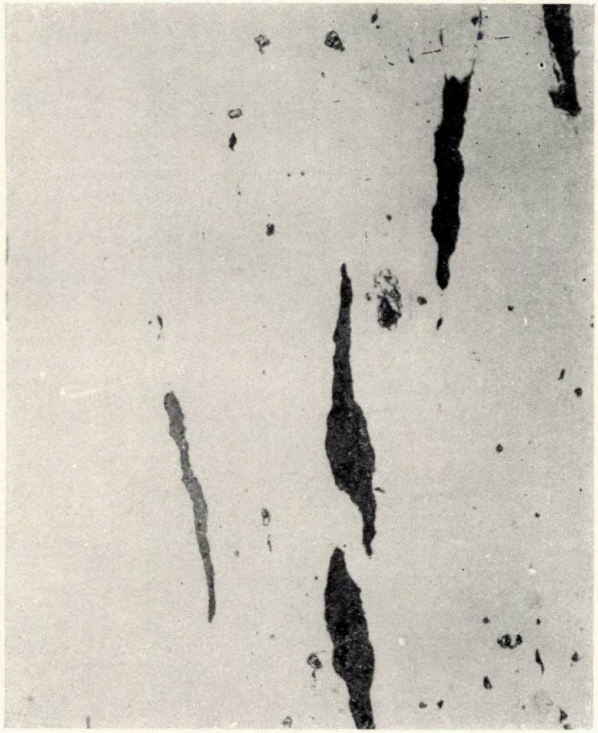
Fig. 10. — × 400. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 63,2%.

Fig. 11*a*. — × 400. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 69,5%.

Fig. 11*b*. — × 100. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 69,5%.



a



b

Fig. 12 *a* și fig. 12 *b*. × 400. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 57,0%.

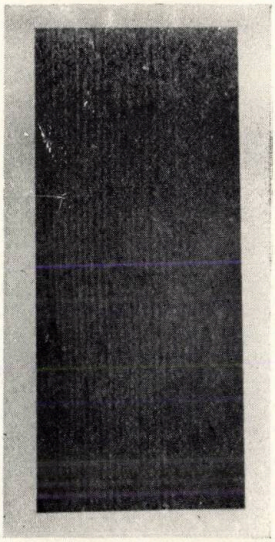


Fig. 13. – × 4. Feţele laterale ale unei bare din fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 38,2%.

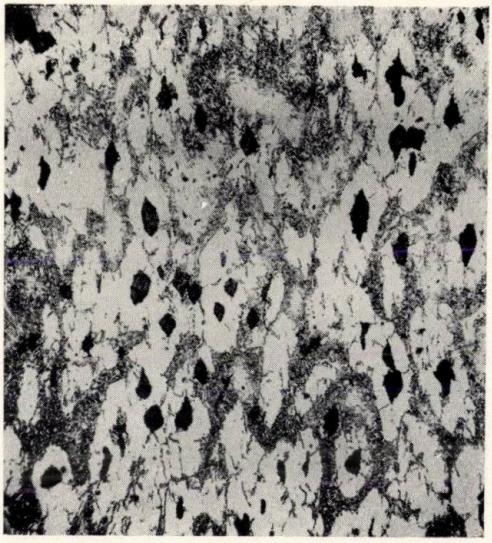


Fig. 14. — × 100. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 39,2%.

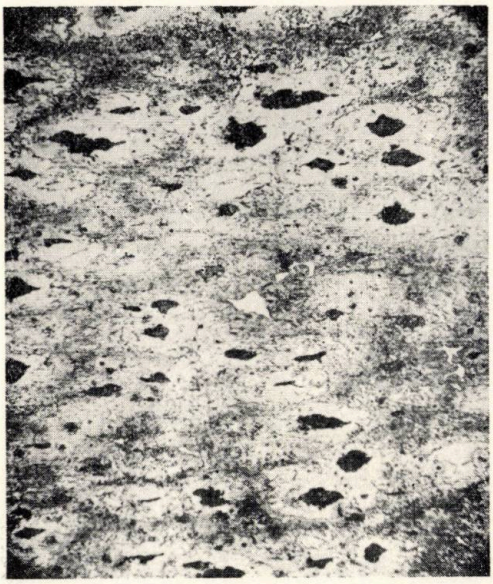


Fig. 15. — × 100. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 39,2%.

Fig. 16. — × 100. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 69,5%.

Fig. 17. — × 400. Fontă cu grafit nodular deformată cu un grad de reducere de 39,2%.

În ceea ce privește fenomenul de lățire se observă că în cazul fontelor cu grafit nodular apare mult mai pronunțat decît în cazul laminării oțelurilor. Astfel coeficientul a de lățire $\left(\frac{\Delta B}{\Delta H}\right)$ în foarte multe cazuri este supraunitar $\left(\text{pentru valori mari ale raportului } \frac{\Delta H}{H}\right)$ și în nici un caz nu coboară sub 0,5.

De altfel, fenomenul de lățire ce are loc în timpul procesului de deformare prin laminare apare clar prin forma pe care o iau nodulele de grafit în urma trecerii materialului printre cilindri și mai ales forma pe care o iau nodulele în funcție de gradul de reducere aplicat (lucru arătat anterior la prezentarea micrografiilor).

Din încercările efectuate s-au desprins și unele observații de ordin structural, cu toate că autorii în studiile efectuate nu au urmărit acest lucru, deoarece obiectivul principal al experiențelor efectuate a fost cercetarea caracteristicilor tehnologice de laminare a fontelor nodulare.

Totuși considerăm că acele fenomene structurale care ni s-au părut mai deosebite, merită a fi menționate, mai mult cu scopul de a atrage atenția asupra lor, pentru viitoarele cercetări care se vor mai efectua în acest domeniu.

Cel mai important ni s-a părut fenomenul de îmbogățire a masei metalice de bază, în perlită, care are loc în urma deformării.

S-a observat că proporția de perlită crește cu atît mai mult cu cît mai mare a fost gradul de reducere. Paralel cu aceasta se observă de asemenea și o reducere a mărimii și chiar a numărului de nodule de grafit ca și cum materialul după laminare ar sărăci în grafit și s-ar îmbogăți în cementită.

Acest lucru nu s-ar putea explica decît printr-o difuzie a atomilor de carbon din nodulele de grafit în masa metalică de bază. Probabil că această difuzie are loc tocmai datorită tensiunilor mari ce au loc în timpul laminării. Se poate ca acest fenomen să explice și marea cantitate de căldură internă care ia naștere în timpul laminării materialului, lucru despre care s-a vorbit anterior.

În micrografiile din figurile 14, 15, 16 se poate observa acest fenomen de îmbogățire a materialului în cementită și de micșorare a cantității de grafit sub formă liberă.

De asemenea, credem că trebuie dată atenție și micrografiei din figura 17. Aci prin locul însemnat de noi cu a se pare că avem de-a face cu un constituent pe care nu am putut să-l identificăm. Măsurătorile făcute cu microdurimetrul au arătat că duritatea acestuia este mai mare ca a feritei și mai mică ca a cementitei. Menționăm că micrografia este luată după o probă laminată cu o reducere de 39,2%

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ ПУТЕМ ПРОКАТКИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Возможность деформирования чугунов с шаровидным графитом путем прокатки доказана и в РНР. В результате лабораторных и заводских испытаний оказалось, что чугун с шаровидным графитом может быть прокатан с обжатиями, аналогичными обычным сталям.

Для испытаний использовались бруски, нагретые до 800—1000°С. Было замечено, что при температуре ниже 850°С прокатка происходит с большим трудом, так как при недостаточном нагреве металла и при значительных обжатиях существует опасность образования трещин. Замечено также, что нагрев металла выше 975°С недопустим из-за опасности перегрева и, что все бруски, прокатанные при температуре выше 975° дали трещины при первом проходе.

В результате проведенных испытаний установлено следующее явление. Если прокатка происходит достаточно быстро и средний коэффициент обжатия не превышает 20%, то практически возможно осуществить большое число проходов без существенного понижения средней температуры бруска.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Прочность стали, серого чугуна и деформированного чугуна.

Рис. 2. — Коррозиеустойчивость различных материалов в разных атмосферах по Л. Андрееву.

Рис. 3. — Литейная структура чугуна с шаровидным графитом. × 400.

Рис. 4*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 15,2%.

Рис. 4*b*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 15,2%. × 400.

Рис. 5*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 15,2%.

Рис. 5*b*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 15,2%. × 100.

Рис. 6*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 28,8%. × 400.

Рис. 6*b*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 28,8%. × 100.

Рис. 7. — Боковые грани деформированного бруска чугуна с шаровидным графитом. Степень обжатия 25,2%. × 4.

Рис. 8*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 25,5%. × 400; *b* — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 25,5%. × 400; *c* — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 25,5%. × 100.

Рис. 9*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 61,4%. × 400.

Рис. 9*b*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 61,4%. × 400.

Рис. 10. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 63,2%. × 400.

Рис. 11*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 69,5%. × 400.

Рис. 11*b*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 69,5%. × 100.

Рис. 12*a*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 57%. × 400.

Рис. 12*b*. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 57%. × 400.

Рис. 13. — Боковые грани деформированного бруска чугуна с шаровидным графитом. Степень обжатия 38,2%. × 4.

Рис. 14. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 39,2%. × 100.

Рис. 15. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 39,2%. × 100.

Рис. 16. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 69,5%. × 100.

Рис. 17. — Деформированный чугун с шаровидным графитом. Степень обжатия 39,2%. × 400.

RECHERCHES SUR LES POSSIBILITÊS DE DÉFORMATION PAR LAMINAGE DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE

RÉSUMÉ

Les auteurs montrent dans le présent travail qu'il est possible, dans la République Populaire Roumaine aussi, de déformer par laminage les fontes à graphite nodulaire. Par des essais effectués au laboratoire et à l'usine, on a constaté que le laminage de la fonte à graphite nodulaire fournit des réductions similaires à celles du laminage des aciers ordinaires.

Les essais ont porté sur des barres chauffées entre 800 et 1 000°C. On a remarqué que, à des températures inférieurs à 850°C, le laminage présente de grandes defficultés, le matériel étant trop froid et si l'on essaie d'obtenir des réductions trop fortes, on risque de voir apparaître des fissures. De même, un chauffage du matériel à des températures dépassant 975°C fait courir le risque de brûler le matériel; dans toutes les barres laminées au-dessus de 975°C on a trouvé des fissures après le premier passage.

Les essais entrepris on permis de déterminer le phénomène suivant:

Si le laminage est fait assez rapidement et si le cœfficient de réduction dépasse 20%, on peut pratiquement faire un grand nombre de passages avant que la température moyenne de la barre diminue sensiblement.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Résistance de durée de l'acier, de la fonte grise et de la fonte déformée.

Fig. 2. — Stabilité à la corrosion des différents matériaux dans diverses atmosphères, d'après L. Andreiew.

Fig. 3. — Structure de coulée de la fonte à graphite nodulaire. 400 ×.

Fig. 4*a* — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 15,2%.

Fig. 4*b*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 15,2%. 400×.

Fig. 5*a*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 15,2%.

Fig. 5*b*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 15,2%. 100×.

Fig. 6*a*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 28,8%. 400×.

Fig. 6*b*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 28,8%. 100×.

Fig. 7. — Faces latérales d'une barre en fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 25,2%. 4 ×.

Fig. 8*a*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 25,5%. 400×; *b*. Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 25,5%. 400. ×. *c*. Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 25,5%. 100 ×.

Fig. 9*a*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 61,4%. 400×.

Fig. 9*b*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 61,4%. 400×.

Fig. 10. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 63,2%. 400×.

Fig. 11*a*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 69,5%. 400×.

Fig. 11*b*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 69,5%. 100×.

Fig. 12*a*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 57,0%. 400×.
Fig. 12*b*. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 57,0%. 400×.
Fig. 13. — Faces latérales d'une barre en fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 38,2%. 4 ×.
Fig. 14. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 39,2%. 100×.
Fig. 15. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 39,2%. 100×.
Fig. 16. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 69,5%. 100×.
Fig. 17. — Fonte à graphite nodulaire déformée à un degré de réduction de 39,2%. 400×.

BIBLIOGRAFIE

1. K. I. VASCENKO, L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1957.
2. E. PIWOWARSKI, A. WITMOSER, *Sewalztes Gusseisen*. Verlag Girardet, Essen, 1949.
3. ADALBERT WITMOSER, *Zeitschrift für Metalll unde*, 45, *3*, 127 (1954).
4. A. P. GAGNEBIN, MITARBEITER Iron Age, *163* (1941).
5. C. K. DONOHO, *American Foundryman*, 1949.
6. R. FISCHGOLD, I. DRĂGAN, Studii şi cercetări de metalurgie, III, *3*, (1959).

POSIBILITĂŢI DE PREPARARE A MINEREURILOR DE MANGAN DIN REGIUNEA VATRA DORNEI—IACOBENI PENTRU FABRICAREA FEROMANGANULUI DE CALITATE SUPERIOARĂ

DE

I. ION şi M. SÎRBU

Datorită multiplelor sale întrebuinţări în diferitele ramuri ale industriei, manganul ocupă un loc de seamă în economia mondială.

În siderurgie, care este principalul consumator al minereurilor de mangan, rolul şi importanţa acestui element sînt legate de fabricarea fontelor şi mai ales a oţelurilor speciale şi obişnuite pentru care este necesară, în prealabil, fabricarea feromanganului de calitate superioară.

Dintre feroaliajele manganoase, feromanganul are cea mai largă utilizare, fiind folosit pentru dezoxidare în procesul de elaborare a oţelurilor, pentru punerea la punct a oţelurilor moi şi pentru prepararea oţelurilor speciale.

Calitatea feromanganului este determinată de compoziţia sa chimică, elementul preponderent fiind manganul al cărui procent variază între 40 şi 80%. La fel de important este procentul în C, Si, P, S, care se menţine în general între limite mai strînse [1], [2].

În tabela 1 este dată clasificarea după GOST a feromanganului.

Tabela 1

Feromangan	C %	Si %	Mn %	P % max	S % max	Fe %
70/80	6—7	0,5—2	70—80	0,35	0,03	rest
50/60	5,5—6,5	0,5—1,5	50—60	0,50	0,05	rest
50	6 — 8	circa 1	42—55	0,35	0,02	rest
afînat	max. 2	max. 2,5	min. 75	0,40	0,05	rest

Calitatea feromanganului depinde în primul rînd de materia primă utilizată pentru fabricarea lui. Pentru obținerea feromanganului de calitate superioară, este necesar ca minereul să aibă un conținut cît mai ridicat în mangan (>40%) și pe cît posibil mai scăzut în Fe, SiO_2, P, S, limitîndu-se anumite valori pentru modulele $\frac{Mn}{Fe}$, $\frac{SiO_2}{Mn}$ și $\frac{P}{Mn}$, în funcție de calitatea feromanganului [2], [3].

În tabela 2 este dată, tot după GOST, o clasificare a minereurilor de mangan utilizate la fabricarea feromanganului.

Tabela 2

Clasa	Mn %	SiO_2 %	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{SiO_2}{Mn}$ (max.)	$\frac{P}{Mn}$ (max.)	Observații
I–A	min. 50	max. 9	6– 7	0,13	0,0050	–
I–B	40–50	9–15	7–10	0,38	0,0040	–
II	35–40	15–25	3– 4	0,71	0,0034	pentru feromangan cu maximum 0,4%/P se admite $\frac{P}{Mn} = 0,0045$
III	30–35	25–35	4–5	1,17	0,0045	–

Se menționează că datele cuprinse în tabelele 1 și 2 au un caracter aproape universal.

Minereurile de mangan din R.P.R. sînt de calitate inferioară.

Zăcămintele de minereuri de mangan din regiunea Vatra Dornei — Iacobeni reprezintă principalul centru în privința exploatării acestei materii prime.

Aceste minereuri de mangan, sub formă de oxizi sau sub formă de carbonați și silicați, apar în zăcăminte sedimentare, parțial metamorfozate, cu formațiunile mineralizate sub formă lenticulară. Ele sînt localizate în șisturi cuarțitice și în contact strîns cu șisturile amfibolice, sericitoase și cloritoase.

Zăcămintele sînt foarte frămîntate și neomogene, prezentînd variații mari de conținut de la zăcămînt la zăcămînt și chiar în cadrul aceleași lentile.

Minereurile sub formă de oxizi sau sub formă de carbonați și silicați au un conținut mediu de 20–25% Mn, 9–12% Fe, 28–35% SiO_2, 0,25–0,35% P și 0,1–0,3% S.

Se remarcă complexitatea chimico-mineralogică a acestor minereuri, prin numărul mare de minerale utile și minerale de gangă și concrescența lor înaintată.

O parte din conținutul de mangan și de fier al minereului este legat de mineralele de gangă (șisturi amfibolice, silicați).

Fierul legat de mineralele utile apare, pe de o parte, sub formă de limonit, oligist și magnetit și pe de altă parte, sub formă de minerale complexe de fier și mangan.

În afară de conținutul ridicat în fier al acestor minereuri de mangan se menționează de asemenea gradul înaintat de asociere al mineralelor de fier cu cele

de mangan, conducînd pînă la o asociere chimică a celor două elemente prin proces de substituire.

Minereul sub formă de carbonat de mangan este constituit din rodocrozit (CO_3Mn) — 30—45% —, rodonit ($MnSiO_3$) — 10—15% și cuarț (SiO_2) — 20—30%. Subordonat, apar oxizii de fier, amfibolii, granații, pirita, psilomelanul, care reprezintă 15—30% din masa minereului.

Minereul se prezintă omogen, fin concrescut și foarte dur.

Minereul sub formă de oxizi este constituit în principal din psilomelan ($MnO_2\ n\ H_2O$), cuarț și limonit. Apar subordonat și alte minerale utile de fier și de mangan cu vad, hausmanit, magnetit, oligist, piroluzit etc. În masa mineralelor de gangă, alături de cuarț care este constituentul principal, apar amfiboli, granați, sericit, clorit și minerale argiloase.

Considerente legate de exploatarea rațională a acestor zăcăminte și de valorificare în condiții tehnico-economice cît mai bune a acestei materii prime, au impus prepararea minereurilor în vederea utilizării lor în siderurgie.

Caracteristicile fizico-chimice ale minereurilor au impus orientarea cercetărilor într-un cîmp larg de metode de preparare, pentru a se găsi o soluție acceptabilă.

Cercetările de preparare efectuate de către ICEMIN au condus la următoarele rezultate:

1) Pentru carbonații de mangan

Din minereul brut cu un conținut mediu de 20—27% Mn; 8—11% Fe; 28—35% SiO_2; 0,15—0,3%P și 0,2—0,3% S se obține, prin separare magnetică uscată după o prealabilă sfărîmare a minereului la 15—20 mm și prin zețajul sterilului de la separarea magnetică, un concentrat cu 30—35% Mn, 10—12% Fe, 14—16% SiO_2, 0,2—0,3% S și 0,3—0,4% P.

Concentratul reprezintă ca extracție în greutate circa 70% din masa minereului și conduce la o extracție metalică în mangan de 80—82%.

Se elimină sterile cu 13—15% Mn, 7—8% Fe și 55—60% SiO_2, reprezentînd ca extracție în greutate circa 30% din masa minereului și conducînd la pierderi de mangan de 18—20%.

În privința distribuirii elementelor nocive în produsele rezultate de la preparare, se pot face următoarele observații:

— conținutul de fosfor crește în concentrate ajungînd la un procent de 0,3—0,45%, acest element este legat mai mult de mineralele utile;

— conținutul de sulf rămîne sensibil egal în concentrat și în steril. În tehnologia valorificării acestui minereu intervenind și operația de prăjire, prin care se elimină sulful, conținutul acestui element în concentrat nu prezintă nici o importanță.

2) Pentru oxizii de mangan

Din minereul brut, cu un conținut mediu de 20—25% Mn; 10—14% Fe; 28—35% SiO_2; 0,2—0,35% P și 0,1—0,2% S, se obține, după o prealabilă sfărîmare la circa 15 mm prin separare în suspensii grele pentru materialul $>$ 3—4 mm, completată cu zețaj de înaltă frecvență și concentrare pe mase, pentru materialul

<3—4 mm, un concentrat cu 34—35% Mn; 15—17% Fe și 14—16% SiO_2. Acest concentrat reprezintă ca extracție în greutate 55—60% și conduce la o recuperare metalică în mangan de circa 80%.

Se elimină un steril cu 13—15% Mn, 9—10%Fe și 54—55%SiO_2.

Folosind zețajul în locul separării în suspensii grele se obțin rezultate asemănătoare, cu indici calitativi puțin inferiori.

În privința elementelor nocive (P, S) se mențin aceleași observații ca și în cazul minereului sub formă de carbonați.

După cum se vede, din cele două sorturi de minereuri de mangan, carbonați și oxizi, se pot obține prin operații de preparare mecanică, concentrate care satisfac cerințele siderurgiei, legate de producerea fontei manganoase în furnalul înalt.

Concentratele astfel obținute nu corespund nici pe departe cerințelor impuse materiei prime pentru elaborarea feromanganului de calitate superioară.

În cazul carbonaților, după prăjire concentratele conțin 40—41% Mn, 13—14% Fe, 16—17% SiO_2 și 0,45% P. Feromanganul elaborat, folosind ca materie primă concentrate de carbonat prăjite, are un conținut de 60—65% Mn și 0,6—0,7% P. Acest produs este necorespunzător fabricării oțelurilor speciale, avînd în primul rînd necorespunzător modulul și anume $\frac{Mn}{Fe}$ de 2,5—2,8, în loc de minimum 4. De asemenea, conținutul de fosfor este mult prea ridicat.

Cercetările efectuate de către ICEMIN, conduse și aprofundate pe linia tratării concentratelor de minereu obținute prin operații de preparare primară, au condus la rezultate mulțumitoare, determinînd posibilitățile de obținere a materiei prime corespunzătoare fabricării feromanganului de calitate.

Complexitatea chimico-mineralogică a minereurilor noastre de mangan, conținutul metalic relativ scăzut, conținutul în elemente nocive (SiO_2, P, S) relativ ridicat, concrescența înaintată a mineralelor de mangan cu cele de fier și chiar a acestora cu ganga, arată de la bun început dificultățile legate de obținerea prin operații de preparare mecanică a concentratelor de calitate superioară.

Conținutul ridicat de fier (9—12%) în aceste minereuri și asocierea lui intimă cu manganul, precum și caracteristicile fizice apropiate ale mineralelor utile respective — componente ale minereului — caracteristice care stau la baza diferitelor operații de preparare mecanică, împiedică o separare bună pe cale mecanică a acestor elemente.

Nu se pot obține prin operații de preparare mecanică, fie ele gravimetrice sau de flotație, concentrate separate de mangan și de fier din aceste minereuri.

Aspectele tehnico-economice joacă un rol de bază în problema preparării minereurilor.

Calitatea concentratelor, exprimată prin conținutul metalic ridicat al produselor obținute, este strîns legată de recuperările de metal în aceste concentrate, care nu poate scădea sub anumite limite (70—80%). Între acești doi factori trebuie să existe un echilibru perfect și realizarea de valori maxime pentru acești factori constituie țelul și preocuparea preparării mecanice.

Materiei prime pentru feromangan i se impune în primul rînd un conținut cît mai ridicat în mangan și cît mai scăzut în fier.

Prin operații de preparare mecanică efectuate direct asupra minereurilor din regiunea Vatra Dornei — Iacobeni se pot obține, așa cum s-a văzut, concentrate cu conținut metalic satisfăcător (32—35% Mn, 12—16% Fe) și cu recuperare metalică mulțumitoare (78—80%).

Concentratele astfel obținute constituie materia primă pentru separarea unui produs care să stea la baza fabricării feromanganului.

Este o materie primă de calitate acceptabilă. Pe baza diferenței de permeabilitate magnetică a mineralelor cu conținut de fier față de cele cu conținut de mangan, permeabilitate magnetică activată și accentuată printr-o prăjire magnetizantă și printr-o sfărîmare în continuare corespunzătoare se poate separa acest concentrat primar într-un concentrat manganos și într-un concentrat feros.

Nu se mai pune problema recuperărilor metalice, ambele produse obținute prin separare magnetică fiind valorificabile.

Separarea magnetică, după o prealabilă prăjire magnetizantă, este un procedeu de preparare mecanică îndeajuns de mult utilizat la minereurile feroase.

În cazul de față fiind vorba despre un minereu complex cu minerale utile de mangan și de fier în componența lui, prăjirea magnetizantă a fost studiată în amănunt, pentru a determina posibilitățile de separare a mineralelor de fier de cele de mangan, prin mărirea diferenței de permeabilitate magnetică.

În acest scop, cu ajutorul unei balanțe pentru determinarea susceptibilității magnetice, a fost măsurată permeabilitatea magnetică a unor minerale curate de mangan și de fier, separate dintr-o masă de minereu măcinată la 0,5 mm. Analiza chimică și magnetică a mineralelor de fier și mangan este următoarea:

	Mineral de mangan	Mineral de fier
Mn %	58,2	1,4
Fe %	3,8	62,7
Susceptibilitate magnetică $\psi \times 10^{-6}$	100—200	200—210

Prin calcinarea mineralelor respective într-un cuptor de laborator cu mufă, în curent de $N + CO_2 + CO$ (gaze arse incomplet), la o temperatură de 700°C în cazul manganului nu s-a produs o modificare sensibilă a susceptibilității magnetice care a crescut de la 100 la 200, pe cînd în cazul mineralelor de fier aceasta crește de la 200 la circa 45 000.

Indicațiile primite pe baza acestor încercări simple au condus la efectuarea unui studiu amănunțit al procesului de prăjire magnetizantă a minereurilor de mangan sub formă de carbonați și oxizi, într-un cuptor rotativ de laborator.

În legătură cu procesul de prăjire magnetizantă, au fost studiați o serie întreagă de parametrii care intervin și anume: temperatura, durata de prăjire, atmosfera de lucru și influența compoziției materiei prime, îndeosebi natura gangei.

Silicea și silicații, neuniform repartizate în masa minereului, determină, de exemplu, o magnetizare neuniformă a acestuia.

Silicea are un rol negativ în magnetizarea compușilor feroși. Sistemul cristalin al silicei joacă rol de stabilizator pentru formațiile cristaline diamagnetice ale oxizilor de fier (favorizează sistemul hexagonal). Importante și determinante sînt însă particulele fin diseminate în masa cristalină a minereului, cuiburile

mari neavînd nici o influență dăunătoare. Or, în minereurile de mangan atît în cazul oxizilor cît și în cazul carbonaților, din silicea totală, în acestă situație (fin diseminată) se află cel puțin 30—40%. Această acțiune a silicei se manifestă puternic în special în intervalul de temperatură de 600—650° C precum și peste 1000°C [4].

Manganul joacă un rol invers față de silice, adică are prin rețeaua sa cristalină (cubică) un rol stabilizator pentru formațiunile feromagnetice ale mineralelor de fier-magnetită și γ Fe_2O_3. Acest efect se manifestă numai la temperaturi ceva mai înalte, peste 700° C și în special peste 1000° C cînd se formează un ferit de mangan (Mn O Fe_2O_3), mai ales în cazul nostru cînd mineralele de fier și mangan sînt în amestec izomorf.

Carbonații de calciu și magneziu pe la 500° C încep să se descompună în oxizi foarte reactivi în momentul formării, care conduc la formarea de feriți de calciu și magneziu cu aceeași acțiune pozitivă pentru magnetizarea masei de minereu. Prin acțiunea de amestec izomorf sub care se află mineralele alcalinoferoase cu cele de fier, influența lor este apreciabilă și înlătură chiar acțiunea SiO_2 în special la temperaturi peste 700° C [4], [5].

Datele de mai jos arată foarte bine justețea afirmațiilor făcute. Încercările au fost efectuate cu un concentrat rezultat de la zețajul oxizilor.

Adaos de cărbune %	Temperatura de lucru °C	Susceptibilitatea magnetică $\psi \times 10^{-6}$
4	550	420
4	580	870
4	620	640
4	660	650
4	700	3930
4	740	4280
4	800	4500
4	1000	1450

Susceptibilitatea magnetică ceva mai mare la 580° C se explică prin faptul că silicea încă nu acționează suficient de puternic în rolul ei negativ pentru magnetizare, acest fenomen manifestîndu-se în special în intervalul 620—660° C (probabil și ceva mai sus). În schimb acțiunea manganului și elementelor alcalinoteroase se manifestă puternic în intervalul 700—800° C. La 1000° C probabil începe și formarea soluțiilor solide de wüstit (magnetită în protoxid de fier) mult mai slab magnetice.

În cazul carbonaților de mangan intervine încă un fenomen în afara magnetizării. Este disocierea carbonaților. Din cauza disocierii influența compușilor chimici are o importanță mai mică, manifestîndu-se doar în cazul în care disocierea este realizată. Deoarece magnetizarea se referă la mineralele de fier, precum s-a amintit, să privim fenomenul la aceste minerale

$$FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2 \qquad (1)$$

$$3\ Fe\ O + CO_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + CO \qquad (2)$$

La temperaturi ridicate pentru reacția (2) echilibrul se deplasează spre FeO și invers.

După legea acțiunii maselor avem

$$K = \frac{[FeO]^3\ [CO_2]}{[Fe_3O_4]\ [CO]}$$

Pentru a face să crească Fe_3O_4 este necesar să scadă CO fie să crească CO_2. Scăderea concentrației CO este greu de realizat chiar prin introducerea unui gaz inert de exemplu N_2, care ar dilua la fel concentrația ambelor gaze. Creșterea concentrației CO_2 este realizabilă, însă ar avea urmări dăunătoare; în baza aceleași legi avem

$$K = \frac{[FeCO_3]}{[FeO]\ [CO_2]}$$

și deci disocierea carbonatului este împiedicată. Favorizînd unul din obiective (magnetizarea) se dezavantajează celălalt [1], [4], [5].

Încercările făcute la temperaturi joase nu pot conduce la nici un rezultat, deoarece nu se realizează disocierea. Ambele deziderate se pot realiza lucrînd la temperaturi între 700 și 800° C. De asemenea prezența unei mici cantități de oxigen, în exces 0,5—1,5%, nu conduce la produse nemagnetice, în schimb favorizează disocierea.

În concluzie, condițiile optime de prăjire magnetizantă a minereurilor de mangan pentru cele două sorturi sînt:

temperatura . . . 720—780° C;

durata, pentru o granulație maximă de ∅ 30 mm . . . 30 minute;

adaos de cărbune ca agent reducător . . . 2% în cazul oxizilor; fără adaos în cazul carbonaților.

Premisele, care au stat deci la baza acestor cercetări, au fost legate de ideea separării unui produs feros, și a unui produs manganos, din concentratele obținute prin preparare mecanică, pe bază de diferență de permeabilitate magnetică între elementele minerale utile cu conținut de fier și cele cu conținut de mangan. Încercările efectuate au confirmat întru totul valabilitatea acestor premise.

În mod practic diferența de permeabilitate magnetică, între elementele feroase și cele manganoase existente în masa minereului, nu este suficient de mare pentru a permite o bună separare a lor. Pentru accentuarea și intensificarea proprietăților magnetice ale elementelor feroase s-a recurs la prăjirea magnetizantă a concentratelor.

Concentratele obținute prin operații de preparare primară au granulația 0—20 mm. Pentru separarea selectivă a elementelor feroase de cele manganoase, este necesară o resfărîmare a concentratului primar la o granulație de 0—2mm. În continuare, minereul prăjit magnetizant se trece printr-un separator magnetic uscat, în cîmpuri de joasă intensitate, obținîndu-se un concentrat manganos și un concentrat feros. Ambele aceste produse sînt valorificabile în industrie. Ceea

ce este remarcabil ca rezultat al acestei separări, este faptul că fosforul fiind mineralogic legat mai mult de elementele feroase se concentrează în produsul feros respectiv, sărăcindu-se în produsul manganos.

Concentratul manganos constituie materia primă care corespunde din toate punctele de vedere fabricării unui feromangan de calitate. În ceea ce privește concentratul feros, acesta poate fi utilizat pentru satisfacerea nevoilor curente în furnalul înalt la elaborarea fontei. Se remarcă deci, că prin operațiile de prepararea indicate mai sus nu rezultă nici o pierdere de minereu și deci de metal în raport cu prima fază de preparare, respectiv în raport cu materia primă cu care se pornește la faza a doua.

Operațiile ce vin în discuție sînt simple și relativ ieftine. În cazul carbonaților de mangan operația de prăjire este necesară și indispensabilă înainte de prelucrarea siderurgică așa că nu intervine decît caracterul special al acestei operații (prăjire magnetizantă) care nu comportă cheltuieli în plus, însă comportă utilaj special. Separarea magnetică uscată, în cîmpuri de joasă intensitate, este o operație simplă, ieftină și ușor realizabilă.

În tabela 3 prezentăm, concretizate în cifre, rezultatele încercărilor efectuate asupra minereurilor de mangan din regiunea Vatra Dornei — Iacobeni, în sensul celor atărate mai sus care sînt:

1) Din minereurile sub formă de carbonați

Prin operația de separare magnetică, aplicată minereului brut, la granulația de 15—20 mm, se obține un concentrat cu un conținut de 32—35% Mn, 11—12% Fe, 12—14 SiO_2 și 0,35—0,40% P. Acest concentrat reprezintă circa 25—30% din masa minereului. Restul urmează altă cale de valorificare.

Prin prăjirea magnetizantă a acestui concentrat se obține un produs cu 40% Mn, 13—14% Fe, 14—16% SiO_2 și 0,40—0,45% P. Prin această operație mai intervine o pierdere în greutate prin calcinare de 15—20%.

Se observă în tabela 3 că indicii, care clasifică minereurile de mangan pentru fabricarea feromanganului, sînt în cazul ambelor produse nesatisfăcători.

Prin separare magnetică în cîmp de joasă intensitate, după o prealabilă sfărîmare la 1—2 mm, se obține, după cum reiese din tabela 4.

a) Un concentrat manganos, reprezentînd ca extracție în greutate 50% din masa minereului tratat, cu un conținut de 44—46% Mn, 7—8% Fe, 17—19% SiO_2 și circa 0,2% P.

Acest produs corespunde cerințelor industriei de fabricare a feromanganului de calitate, avînd un conținut ridicat de mangan, un modul Mn/Fe favorabil (circa 6), un conținut admisibil de fosfor (P/Mn = 0,004), situîndu-se în categoria I—B după condițiile impuse de GOST. Din acest produs se poate obține un feromangan cu 75% Mn și maximum 0,35% P, chiar dacă presupunem că 80% din fosforul total se regăsește în baia metalică de feromangan, deci un feromangan clasa 70/80.

b) Un concentrat feros, reprezentînd ca extracție în greutate de asemenea circa 50% din masa minereului tratat, cu un conținut de 37—38% Mn, 19—20% Fe, 11—12% SiO_2 și circa 0,6% P, care este un produs foarte utilizabil ca adaos la elaborarea fontei în furnalul înalt.

Tabela 3

Minereul	Denumirea produselor		Mn	Fe	SiO_2	P	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{SiO_2}{Mn}$	$\frac{P}{Mn}$
Carbonat de mangan	Minereu brut		22–27	9–12	30–35	0,25–0,30	1,8–3,0	1,10–1,60	0,011–0,022
	Concentrat		32–35	11–12	12–14	0,35–0,40	2,7–3,2	0,34–0,44	0,01–0,013
	Concentrat prăjit magnetizant		40–41	13–14	14–16	0,40–0,45	2,8–3,1	0,34–0,40	0,01–0,011
	Separare magnetică a concentratului prăjit magnetizant	Concentrat manganos	44–46	7–8	17–19	0,20	5,5–6,5	0,37–0,43	0,004
		Concentrat feros	37–38	19–20	11–12	0,60	–	–	–
Oxid de mangan	Minereu brut		20–25	12–15	32–36	0,25–0,30	1,3–2,0	1,40–1,80	0,013–0,025
	Concentrat		32–34	16–17	14–16	0,35–0,40	1,9–2,1	0,41–0,50	0,01–0,013
	Concentrat prăjit magnetizant		36–38	18–19	15–17	0,40–0,45	1,9–2,1	0,40–0,48	0,01–0,013
	Separare magnetică a concentratului prăjit magnetizant	Concentrat manganos	43–44	8–9	19–21	0,20	4,8–5,5	0,45–0,48	0,0045
		Concentrat feros	33–34	25–27	9–10	0,60	–	–	–

Tabela 4

Dimensiunea materialului mm	Intensitatea cîmpului magnetizant Oe	Greutatea clasei %	Simbol produs	Extracție în greutate %		Conținut %				Extracție în Mn %		Indici tehnologici pentru feromangan		
				din materialul tratat	din proba totală	Mn	Fe	SiO_2	P	din materialul tratat	din proba totală	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{SiO_2}{Mn}$	$\frac{P}{Mn}$
2—0	600	100 (30)	C_{Fe}	47,60	14,3	37,54	18,11	12,04	0,60	42,8	17,1			
			C_{Mn}	52,40	15,7	45,50	8,02	16,30	0,20	57,2	22,9	5,68	0,35	0,0042
			A	100		41,63	12,85	14,28	0,39	100,0	40,0			

Tabela 5

Dimensiunea materialului mm	Intensitatea cîmpului magnetizant Oe	Greutatea clasei %	Simbol produs	Extracție în greutate %		Conținut %				Extracție în Mn %		Indici tehnologici pentru feromangan		
				din materialul tratat	din proba totală	Mn	Fe	SiO_2	P	din materialul tratat	din proba totală	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{SiO_2}{Mn}$	$\frac{P}{Mn}$
3—0	1580	100,0	C_{Fe}	65,0	35,70	35,01	24,95	10,20	0,47	60,0	45,0			
			C_{Mn}	35,0	19,30	43,08	8,24	20,70	0,20	40,0	30,0	5,23	0,48	0,0045
			A	100,0	55,00	37,85	19,09	15,54	0,37	100,0	75,0			

2) **Din minereul sub formă de oxizi**

Prin operațiile de preparare gravimetrică se obține un concentrat cu un conținut de 32—35% Mn, 16—17% Fe, 14—16% SiO_2 și 0,35—0,40% P. Acest concentrat reprezintă circa 55% din masa minereului.

Prin prăjirea magnetizantă a acestui concentrat se obține un produs cu circa 37% Mn, 18—19% Fe, 15—17% SiO_2 și 0,40—0,45 % P. Prin această operație mai intervine o pierdere în greutate prin calcinare de 8—10%. Și în acest caz caracteristicile acestor produse sînt necorespunzătoare fabricării feromanganului.

Prin separare magnetică în cîmp de joasă intensitate, după o prealabilă sfărîmare la 1—2 mm, se obține după cum reiese din tabela 5:

a) Un concentrat manganos reprezentînd ca extracție în greutate circa 35% din masa minereului tratat, cu un conținut de 43—44% Mn, 8—9% Fe, 19—21% SiO_2 și circa 0,2% P.

Asupra acestui produs se pot face aceleași observații ca și în cazul concentratului manganos rezultat de la tratarea carbonaților de mangan, modulul P/Mn fiind ceva mai dezavantajos.

b) Un concentrat feros reprezentînd ca extracție în greutate circa 65% din masa minereului tratat și avînd un conținut de 33—34% Mn, 25—27% Fe, 9—10% SiO_2 și circa 0,6% P, care este un produs utilizabil ca adaos la elaborarea fontei în furnalul înalt.

Factorii principali, care caracterizează calitatea materiei prime pentru fabricarea feromanganului, sînt prezentați în mod comparativ în graficele I și II, pentru sorturile de minereu după clasificare internațională și materia primă indigenă în diferite stadii de preparare, atît pentru carbonații cît și pentru oxizii de mangan.

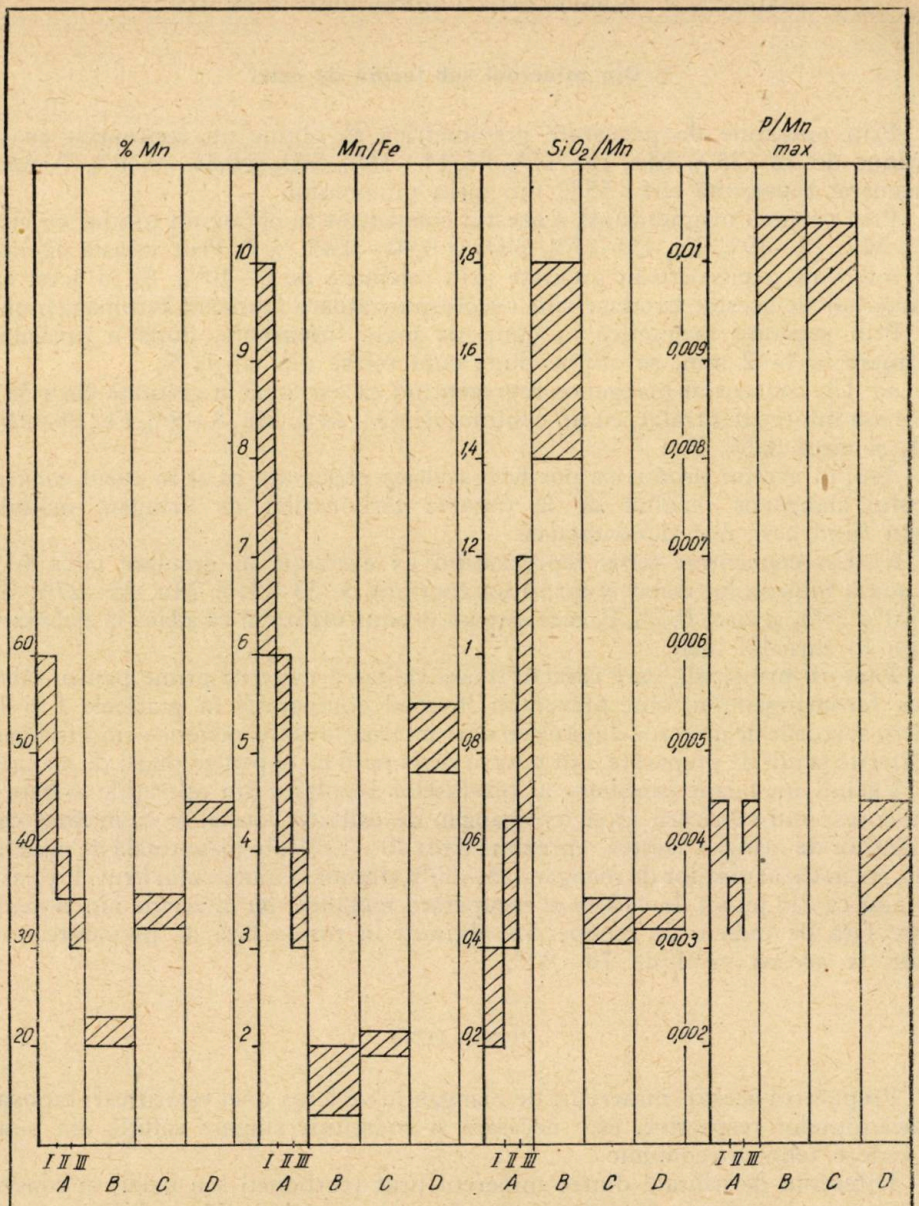
Făcînd un bilanț cantitativ al produselor rezultate din operațiile arătate și care corespund fabricării unui feromangan de calitate, constatăm că în cazul carbonanților de mangan acestea reprezintă circa 10—13% din masa totală de minereu brut, iar în cazul oxizilor de mangan, 18—20% din masa minereului brut. Precizăm din nou că din punct de vedere al recuperării metalice, nu intervine nici o modificare față de indicii de recuperare obținuți în prima fază de preparare, care rămîn la același nivel de 78—80%.

CONCLUZII

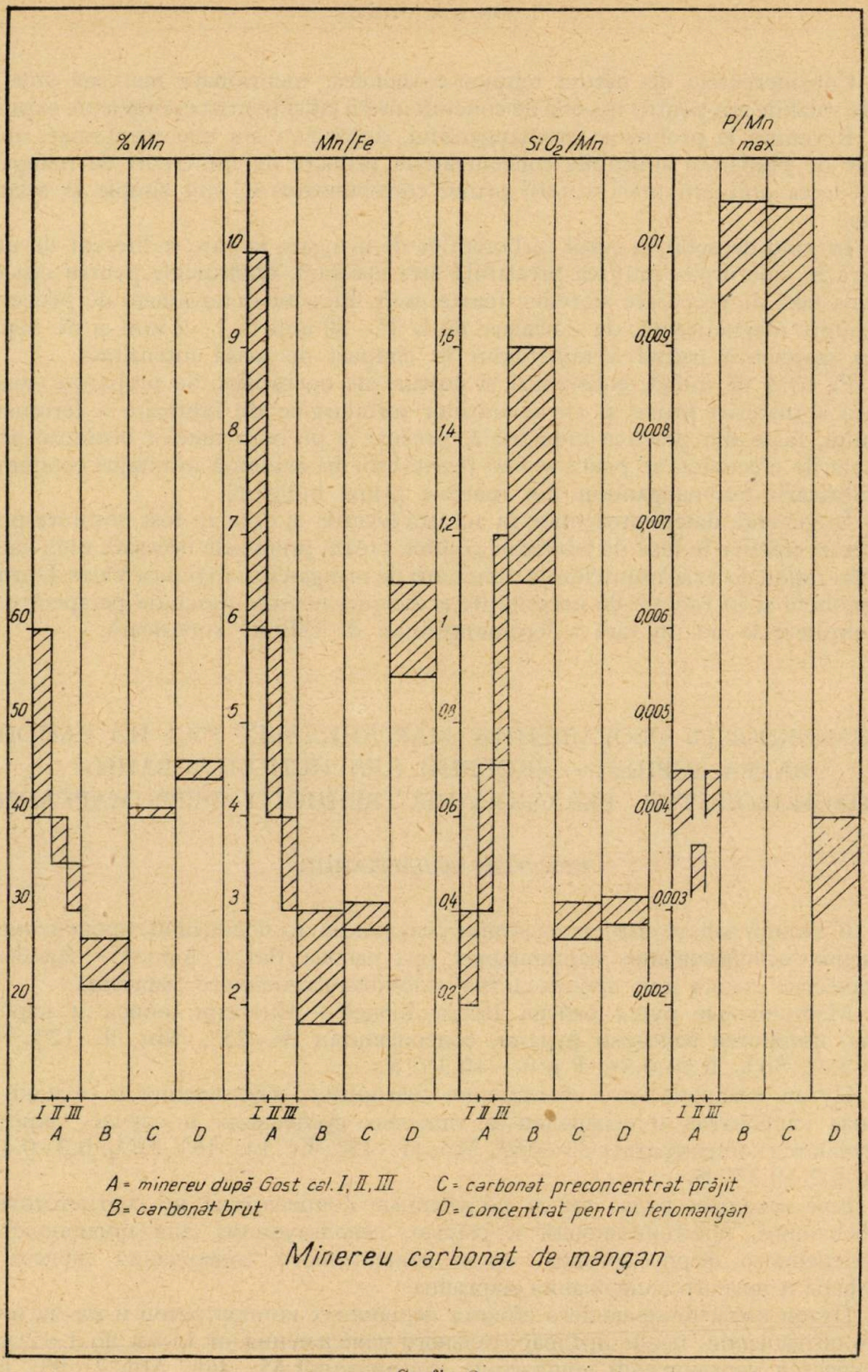
Prepararea acestor minereuri de mangan în vederea unei valorificări raționale a zăcămintelor respective, este necesară și constituie singura soluție din punct de vedere tehnico-economic.

Diferența de calitate dintre minereul brut (carbonați sau oxizi) și concentratele ce se pot obține, legată mai ales de conținuturile în Mn și SiO_2, este evidentă și conduce la economii însemnate în ceea ce privește consumurile de cocs, consemnul mai scăzut de fondanți, un randament mai bun și o capacitate de producție pe unitatea de volum mai mare, în procesul de topire în furnal.

Interpretarea în cifre cu date exacte de consumuri de materie primă și prețuri de cost, raportată la tona de produs finit (fontă manganoasă) a condus la rezultate atît de concludente, încît s-a trecut la realizarea imediată în regiune, a unei instalații de preparare.


% Mn
Mn/Fe
SiO_2/Mn
P/Mn max
60
50
40
30
20
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0,01
0,009
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
I II III
A B C D
A = minereu după Gost cal. I, II, III
B = oxid de mangan brut
C = oxid de mangan preconcentrat
D = concentrat pentru feromangan
Minereu oxid de mangan

Grafic 1



Minereu carbonat de mangan

Grafic 2

Considerentele de natură tehnico-economică, menționate mai sus sînt la fel de valabile atît pentru nevoile de consum intern cît și pentru cerințele de export.

Revenind la problema feromanganului, după cum s-a mai menționat, operațiile de preparare aplicabile concentratelor primare de minereuri de mangan, în vederea obținerii unei materii prime corespunzătoare, sînt simple și relativ ieftine.

În mod deosebit în cazul carbonaților de mangan, la care indiferent de utilizarea în siderurgie, prăjirea prealabilă este necesară, cheltuielile pentru cea de a doua fază de preparare se reduc foarte mult. Ele sînt determinate de procesul de prăjire magnetizantă, de sfărîmare de la 15—20 mm la 1—2 mm și de separarea magnetică uscată a minereului în cîmpuri de joasă intensitate.

Pe bază de indici, consumuri și costuri ale operațiilor de preparare magnetică a materiei prime și ale operațiilor metalurgice de fabricare a feromanganului, luate din practica industrială, precum și pe baza datelor obținute prin cercetările efectuate, se poate scoate foarte ușor în evidență avantajul economic al fabricării feromanganului din materie primă indigenă.

În general, datele prezentate în această lucrare, și care au fost obținute prin cercetări efective în fază de laborator și pilot, crează premisele necesare unei valorificări raționale a zăcămintelor de minereuri de mangan din regiunea Vatra Dornei —Iacobeni și în funcție de necesitățile economiei noastre deschide perspectivele de obținere la noi în țară a feromanganului de calitate superioară.

ВОЗМОЖНОСТЬ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД ИЗ РАЙОНА ВАТРА-ДОРНЕЙ — ЯКОБЕНИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ФЕРРОМАРГАНЦА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе авторы излагают результаты исследований, проведенных в целях использования марганцевых руд района Ватра-Дорней — Якобени в качестве сырья для производства высококачественного марганца.

Марганцевые руды района Ватра-Дорней — Якобени (окиси и карбонаты) являются бедными рудами, содержащими 20—25% Mn, 9—12% Fe, 28—35% SiO_2, 0,2—0,3% P и 0,1—0,3% S.

Путем механического обогащения (магнитного обогащения и отсадки в случае карбонатов и сепарации в тяжелых суспензиях в случае окисей) получаются концентраты с 33—35% Mn, 11—15% Fe, 14—16% SiO_2, 0,3—0,4% P, и 0,2—0,3% S.

Как исходная руда, так и полученные концентраты не соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью, используемому для производства качественного ферромарганца, из-за повышенного содержания железа и фосфора и низкого содержания марганца.

Путем намагничивающего обжига первичных концентратов и их магнитного обогащения, после предварительного измельчения от 15 мм до 1—2 мм, получается марганцевый концентрат, содержащий 45—46% Mn, 7—9% Fe,

17—19% SiO и 0,2% P и железный концентрат, содержащий 20—27% Fo, 30—36% Mn, 10—12% SiO_2 и 0,6% P.

Марганцевый концентрат соответствует требованиям производства высококачественного ферромарганца.

Проведенные исследования создали необходимые предпосылки для целесообразного освоения марганцевых руд из района Ватра-Дорней — Якобени.

POSSIBILITÉS D'UTILISER LES MINERAIS DE MANGANÈSE DE LA RÉGION DE VATRA DORNEI—IACOBENI À LA FABRICATION DU FERROMANGANÈSE DE QUALITÉ SUPÉRIEURE

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent dans ce travail les résultats des recherches effectuées en vue d'obtenir une matière première convenable pour la fabrication du ferromanganèse de qualité supérieure, à partir des minerais de manganèse de la région de Vatra Dornei—Iacobeni.

Les minerais de manganèse de la région de Vatra Dornei—Iacobeni (oxydes ou carbonates) sont des minerais pauvres tenant 20 à 25% Mn, 9 à 12% Fe, 28 à 35% SiO_2, 0,2 à 0,3% P et 0,1 à 0,3% S.

Par des opérations de préparation mécanique (séparation magnétique ou zétzage pour les carbonates, et séparation dans des suspensions lourdes pour les oxydes) on obtient des concentrés à 33—35% Mn, 11—15% Fe, 14—16% SiO_2, 0,3—0,4% P et 0,2—0,3% S.

Ni le minerai brut ni les concentrés obtenus ne satisfont aux exigences d'une matière première destinée à la fabrication du ferromanganèse de qualité, en raison de leur teneur élevée en fer et phosphore et de leur faible teneur en manganèse.

Par grillage magnétisant des concentrés primaires et par séparation magnétique, après broyage préalable de 15 mm à 1 ou 2 mm, on obtient un concentré manganeux avec 45 à 46% Mn, 7 à 9% Fe, 17 à 19% SiO_2 et 0,2% P ainsi qu'un concentré ferreux contenant de 20 à 27% Fe, 30 à 36% Mn, 10 à 12% SiO_2 et 0,6% P.

Le concentré manganeux répond aux exigences de la fabrication du ferromanganèse de qualité supérieure.

Les recherches effectuées ont créé les prémisses d'une mise en valeur rationnelle des minerais de manganèse de la région de Vatra Dornei — Iacobeni.

BIBLIOGRAFIE

1. V. A. Kulibin, *Podgotovca rud c plavke.* Metallurghizdat, Moskva, 1952, 263, 278, 304.
2. G. I. Judenici, *Prepararea minereurilor de metale feroase.* I.D.T., Bucureşti, 1950, 145, 158, 265, 409.
3. M. A. Fişman, *Технология полезных ископаемых.* Москва, 1949, 632.
4. A. M. Parfenov, *Prăjirea magnetizantă a minereurilor de fier.* Lucrările sesiunii a II-a tehnico-ştiinţifice, a institutului Mehanobr., 340, trad. ICEMIN.
5. El-Metrairy, *Reductibilitatea bulgărilor de minereu de fier.* Journal of the Iron and Steel Institute, *3* (1935).

ASPECTE ALE METALURGIEI PULBERILOR ÎN INSTITUTE DE CERCETĂRI DIN UNIUNEA SOVIETICĂ

DE

G. DAN

În călătoria de studii din U.R.S.S. făcută cu scopul cunoașterii realizărilor de metalurgia pulberilor în domeniul cercetărilor științifice ca și în al aplicațiilor practice și al utilajelor, s-au ales ca obiective principale Institutul de metaloceramică și aliaje speciale al Academiei de Științe al Republicii Socialiste Sovietice Ucrainiene din Kiev și Institutul Baikov al Academiei de Științe din Moscova.

Primul institut constituie centrul cel mai dezvoltat de metalurgia pulberilor din Uniunea Sovietică, centru în care sînt îmbinate armonios cercetări științifice și probleme de aplicații practice legate de necesitățile imediate ale industriei și de materii prime existente. La acest institut există o secție productivă prevăzută cu instalații semi-industriale de metalurgia pulberilor, în care se fabrică cîte un prim lot de piese a căror tehnologie a fost studiată și stabilită în institut. După ce uzinele interesate confirmă comportarea corespunzătoare a produsului, fabricarea în serie a pieselor, împreună cu tehnologia sînt predate sectorului industrial.

La Institutul Baikov din Moscova se studiază probleme de perspectivă și de cercetare științifică fundamentală în diversele ramuri ale metalurgiei; și aici domeniul metalurgiei pulberilor are o secție foarte bine dezvoltată.

La Institutul de metalo-ceramică și aliaje speciale din Kiev, directorul adjunct științific prof. G. V. Samsonov ne-a întîmpinat cu un număr mare de publicații, ne-a informat asupra organizării și activității institutului și ne-a dat posibilitatea să vedem sistematic, cele mai importante secții.

Institutul foarte mare ca număr de cercetători — aproximativ 300 — și foarte bine utilat în aparatură construită de uzine de specialitate și în atelierele sale a fost organizat ca institut separat numai din anul 1955. Este în construcție o clădire nouă mare, în care la un modul de 5 metri pătrați vor exista surse de curent continuu alternativ de 110, 220 și 380 V, aer comprimat și vid preliminar, precum și surse de gaze, oxigen, azot, argon și gaz de convertizor. Este de remarcat faptul că și în clădirea actuală există în toate camerele aer condiționat.

În institut lucrează o serie de savanți de renume mondial ca: prof. I. N. Frantevici, membru al Academiei de Științe Ucrainiene și directorul institutului, cunoscut prin lucrările

sale în domeniul coroziunii și a mijloacelor de protecție împotriva coroziunii (întreaga rețea de conducte de gaz metan din Uniunea Sovietică este protejată după o metodă proprie a prof. I. N. Franțevici); prof. I. M. Fedorcenko, membru al Academiei de Științe Ucrainiene, teoretician al proceselor de metalurgia pulberilor; prof. G. S. Pisarenko, membru corespondent al Academiei de Științe Ucrainiene, unul dintre cei care au pus bazele teoriei statistice a rezistenței; prof. G. V. Samsonov, cunoscut prin extrem de numeroasele sale lucrări în domeniul metalurgiei pulberilor și mai ales al materialelor rezistente la temperaturi înalte; prof. V. N. Eremenko, șeful catedrei de chimie fizică de la Universitatea din Kiev și alții.

Pe lîngă conducătorii de secții, aspiranții lucrează probleme teoretice și experimentale pentru lămurirea proceselor de metalurgia pulberilor.

Institutul tipărește cărți, monografii și periodic culegeri din lucrările sale*) cele mai importante.

De asemenea, dispozitivele, instalațiile sau metodele noi întrebuințate în laboratoarele institutului sînt semnalate prin apariția unor scrisori informative **).

Institutul are o bibliotecă de 30 000 volume; personalul bibliotecii execută lucrări de bibliografie, de asemenea pregătește editarea lucrărilor din ultimii zece ani. Începînd din acest an va apare o publicație periodică de bibliografia institutului.

Institutul este organizat pe cinci secții și o secție productivă, și anume: secția tehnologică, secția metodelor fizico-chimice de cercetare, secția care se ocupă cu echilibrul compușilor greu fuzibili, secția de încercări mecanice și secția de materiale refractare.

Secția tehnologică — una dintre cele mai importante — este condusă de prof. I. M. Fedorcenko. Prof. I. M. Fedorcenko este cunoscut prin studiile sale asupra rolului autodifuziunii superficiale în procesul de sinterizare. Un grup de aspiranți studiază variația proprietăților electrice, magnetice, fizice și mecanice, în cursul sinterizării, căutînd verificări experimentale pentru teoria matematică a difuziunii.

Pentru cercetarea sistemelor alcătuite din doi componenți care formează soluții solide s-a calculat și verificat experimental efectul de creștere în volum în timpul sinterizării; cea mai mare diferență între calcule și datele experimentale dă valori de cinci ori mai mari pentru datele experimentale. S-a calculat rezistivitatea în funcție de creșterea de volum și grad de difuziune în cursul sinterizării și s-a verificat experimental.

În urma acestor studii, care sînt încă în curs de efectuare, s-a ajuns la posibilitatea de a recomanda un model pentru care s-a calculat un efect de creștere de volum datorit difuziunii, la coeficienți de difuzie diferiți, adică s-a căutat să se poată determina modul de distribuție al concentrațiilor în diverse momente ale sinterizării.

Tot aici se studiază cinetica de vaporizare a agregatelor libere de particule din fier, crom nichel și cupru, încălzite pe foaie de molibden, prin măsurarea conductibilității electrice a straturilor subțiri din aceste metale depuse prin evaporare în vid pe o plăcuță de sticlă răcită cu apă.

Alt domeniu de preocupări al secției îl constituie latura practică:

— materiale de fricțiune pentru discuri bimetalice;

— piese de contact — din fier-cupru-grafit — pentru diverse trolee;

— materiale pentru cuzineți cu bază de fier, fier-grafit, fier-grafit-cupru etc. Institutul a pus la punct diferite tehnologii pentru cuzineți de compoziție, formă și mărime diferită.

---

*) Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Издательство Академии Наук Украинской ССР, Киев.

**) Информационное письмо. Академия Наук Украинской ССР. Институт металлокерамики и специальных сплавов, Кнев. Цитадель 9, корпус 15.

Secția posedă o instalație construită în atelierele proprii, pentru încercarea cuzineților în condiții complexe de funcționare.

— filtre metalice din oțel inoxidabil; pulberea din oțel inoxidabil este obținută printr-un procedeu interesant de difuziune a cromului, molibdenului, aluminului în stare de vapori în pulbere de fier sau nichel; forma sferică se obține în urmă, prin rodare între două discuri. care se rotesc în sens invers;

— laminarea în benzi a pulberilor de fier, cupru, alamă, poate fi realizată într-o instalație unică în U.R.S.S., în care încălzirea și laminarea se pot executa pînă la 1200°C și în vid înaintat.

În această secție se produc bare de wolfram și molibden de secțiune pătrată 20×20 mm și lungimea de 200—250 mm. Sinterizarea se face în vid înaintat iar încălzirea se realizează prin efectul termic al curentului în barele de sinterizat. Se proiectează obținerea prin această metodă a unor bare din fier pur.

O instalație de presare de o tonă, permite obținerea unor produse cu bază de carburi, nitruri și siliciuri, prin comprimare la cald. În matrițele din grafit se exercită presiuni specifice de 200—300 kg/cm² la temperaturi care cresc încet, pînă la 2000—3000°C, răcirea efectuîndu-se sub presiune; operația are loc în vid înaintat.

Secția metodelor fizico-chimice de cercetare este condusă de prof. I. N. Frănțevici. Preocupările secției sînt multiple:

— studiul procesului de oxidare al materialelor rezistente la temperaturi înalte, urmărit prin variații de greutate.

— un sector de izotopi studiază influența diverselor adaose asupra refractarității. Refractaritatea e măsurată prin intensitatea legăturilor dintre atomi prin metoda electrodifuziunii, a deplasării electronilor sub un curent electric constant; s-a studiat difuziunea tungstenului, carbonului, cromului și a molibdenului în fier sau nichel (C_{14}, Cr_{51}, Mo_{99}, W_{185});

— cercetări la microscopul electronic au ca scop principal studiul transformărilor în stare solidă și studiul fazelor fragile făcut pe fractură.

În secție se efectuează și unele cercetări cu caracter practic:

— Piese de mașini — neporoase — cu rezistență ridicată, din material poros cu bază de fier impregnat cu cupru sau cu aliaje cu bază de cupru. Prin tratament termic se obțin valori ale rezistenței la rupere de 80 kg/mm², la o compoziție de fier cu 15—20% Cu; materiale mai ieftine cu rezistență mai scăzută, de 50—55 kg/mm², se obțin prin impregnare cu alamă. S-au confecționat piese pentru etuve, pentru aparate fotografice, pentru balanțe etc. Piesele pot fi cromate, cu aspect frumos și rezistență bună la coroziune.

— Contacte din wolfram cu cupru sau argint, pentru întreruperea curenților înalți. Pentru curenți foarte mari de ordinul 1000 A s-a studiat și pus la punct fabricarea unor contracte cu două straturi; la suprafață aliajul este mai bogat în tungsten iar corpul interior mai bogat în cupru.

— Pentru curenți slabi — radio — s-a studiat și pus la punct tehnologia unor contacte confecționate din argint-nichel în scopul evitării lipiturilor care se formează uneori cînd se utilizează contacte numai din argint; cum nichelul și argintul sînt insolubile, calea sinterizării este cea indicată.

— Mijloace de protecție împotriva coroziunii apei mării, cu piese de protecție din aliaje aluminiu-calciu-zinc; aceste protecții se utilizează în flota maritimă sovietică în Marea Neagră.

— Materiale magnetice de tipul feriților de magneziu și mangan pentru mașinile de calcul electronice.

Sectorul productiv care ține de această secție este prevăzut cu piese hidraulice pînă la 200 t și cuptoare de sinterizare:

— Cuptoare cu rezistență tubulară de cărbune, cu capetele răcite cu apă, cu funcționare pînă la 2500°C în atmosferă controlată.

— Un cuptor mare mecanizat — cu rezistență de molibden — funcționînd pînă la 1500°C în atmosferă controlată. Încărcarea și descărcarea este acționată hidraulic prin intermediul unei pompe de ulei; perdele de gaz protejează introducerea și scoaterea pieselor; sensul de mișcare poate fi schimbat după dorință; un tablou de control și înregistrare al temperaturilor permite urmărirea ciclului sinterizării.

Pulberea de fier este produsă prin reducerea cu gaz de convertizor a foițelor de arsură de la laminare.

Gazul de convertizor — 75% hidrogen și 25% oxid de carbon — este obținut prin trecerea unui amestec de gaz metan cu vapori de apă, într-un reactor la 1200°C, peste catalizator cu nichel.

Prin reducerea cu gaz de convertizor la 1200°C a foițelor de arsură măcinate și amestecate cu negru de fum, se obțin turte poroase cu un conținut de fier de 98—94%; după măcinarea turtelor, rezultă pulberi de anumite compoziții și analize granulometrice.

Gazul de convertizor este întrebuințat și ca atmosferă de sinterizare în diversele instalații de sinterizare din institut.

Secția compușilor greu fuzibili este condusă de prof. V. N. Eremenko. Pentru obținerea materialelor greu fuzibile secția dispune de un cuptor special, prototip construit de Institutul de oțel din Moscova; se pot realiza topiri în arc pînă la 3500°C. Cuptorul lucrează în atmosferă de argon purificat cu titan topit. În acest cuptor se topesc și se prepară aliaje din crom, titan, vanadiu, zirconiu, molibden, tantal; de asemenea s-a obținut carbură de titan din titan și carbon în proporții aproape stoechiometrice.

Una dintre principalele preocupări ale secției este determinarea tensiunilor superficiale ale metalelor topite pe plăcuțe greu fuzibile.

S-au studiat tensiunile superficiale pentru metale pure —fier, nichel, cobalt — influența oxigenului asupra cuprului și nichelului, modul cum este udată carbura de titan, de nichel și cobalt.

Determinările se fac pînă la 2000°C, în vid înaintat, pînă la 10^{-6} mm Hg, sau în atmosferă de argon sau heliu, pe plăcuțe din materiale refractare, alumină sau magnezie, care să nu reacționeze cu metalele topite.

Aceste studii — încă nepublicate — pot servi la predeterminarea aptitudinii de a forma aliaje dure sau refractare.

Pentru completarea cercetărilor asupra produselor refractare secția este prevăzută cu o instalație care permite măsurători de durități și cercetări de microstructuri la temperaturi ridicate pînă la 1000—1100°C și în vid.

Un alt domeniu de cercetare îl constituie studiul cermeților, mai ales cu bază de nichel cu carburi de crom, produse foarte stabile la acțiunea acizilor și bazelor, cu bună rezistență mecanică pînă la 1100°C dar cam fragile; ca aplicații s-au confecționat piese pentru calibre filiere, prisme pentru încercări la încovoiere la temperaturi înalte, piese de pompe de abrazivi (rezistentă la eroziune) etc. Aceste materiale lustruite anodic capătă aspect frumos.

O instalație cu încălzire de înaltă frecvență permite analiza termică a aliajelor speciale pînă la temperatura de 3000°C și în vid de ordinul 10^{-6} mm Hg; punctele critice sînt determinate cu pirometrul optic.

Întrucît, procesele de sinterizare ale produselor dure și unele refractare au loc în prezența unei faze lichide s-au inițiat cercetări ale unor astfel de procese, studiindu-se variațiile de volum în funcție de temperatura și durata de sinterizare, deocamdată pentru sisteme ușor fuzibile ca

de exemplu: fier-plumb, cupru-bismut la temperaturi pînă la maximum 1200°C și în atmosferă de hidrogen.

Secția de încercări mecanice, este condusă de prof. G. S. Pisarenko. Aici există diverse instalații care au de scop determinarea rezistenței la oboseală pentru materiale metalice dar mai ales pentru materiale metalo-ceramice rezistente la temperaturi înalte.

Aparatura existentă, de construcție delicată și complexă, este în majoritatea cazurilor executată în institut.

Dispozitivele de încercare la temperatura ordinară și la temperaturi înalte permit determinări la solicitări simple — întinderi, încovoieri simple — sau la solicitări complexe ca de exemplu: întindere și compresiune etc. cu sau fără sarcină inițială.

Frecvența solicitărilor la oboseală, așa cum se efectuează în mod obișnuit, nu depășește cîteva zeci de herzi și încercările durează un timp lung. Pe de altă parte, în ultimul timp s-au dezvoltat mașini de mare rapiditate — rachete etc. — care suportă solicitări ciclice cu frecvență mare. Din aceste motive aici s-au pus la punct dispozitive de încercare la frecvență înaltă — ultrasonoră — de 10 000 și 20 000 herzi. O încercare de 10^8 cicluri la 20 000 herzi durează 1/2 oră, în timp ce la o instalație obișnuită de 50 herzi sînt necesare 23 zile.

Încercările cu ultrasunete permit de asemenea determinarea constantelor elastice ale materialelor.

Desigur că variația frecvenței influențează valorile rezistenței la oboseală; această influență este încă puțin studiată, dar în general, rezistența la oboseală crește atunci cînd frecvența crește; de exemplu la un oțel ordinar moale s-a determinat o rezistență la oboseală de 23 kg/mm² la încercări cu frecvența de 20 000 herzi, ceea ce depășește cu aproape 50% limita de oboseală obținută în încercări cu frecvență joasă.

În dispozitivele de solicitări prin ultrasunete, se folosește principiul de excitare a unui circuit rezonant pe o frecvență de cca 20 000 herzi, care determină oscilații longitudinale de amplitudine maximă ale probei.

În acest fel, proba se încălzește pînă la alb; pentru rezultate reproductibile, încercările trebuie făcute la temperatură constantă.

Apropierea de rezonanță se apreciază după sunete, iar amplitudinea se măsoară cu microscopul la 800:1.

O altă instalație specială permite studiul apariției și dezvoltării fisurilor la oboseală, cu ajutorul microscopului. Proba — din materiale cu bază de carburi — este încălzită prin efectul termic al curentului, sarcina de încovoiere se aplică printr-un electromagnet, solicitarea avînd frecvența de 100 herzi.

Un alt dispozitiv permite încercarea la oboseală a materialelor metaloceramice pînă la 1500°C, vibrațiile fiind date de un dispozitiv cu excentric la care se poate varia excentricitatea; gradul de simetrie al ciclului este micșorat printr-o încovoiere preliminară care se aplică probei.

O instalație pentru încercarea paletelor de turbină, permite încercări la oboseală în condiții foarte grele, în scopul reproducerii unor condiții asemănătoare cu cele de funcționare; capetele probei rămîn reci și centrul se încălzește pînă la 1500°C; pe lîngă încărcarea ciclică pură de 400 — 500 herzi se mai aplică și o forță de întindere precum și una de torsiune.

În secție mai există o instalație care permite încercarea unui material conform unui program ciclic predeterminat de solicitări și temperaturi.

Un alt domeniu de preocupări al secției îl constituie studiul influenței formei și dimensiunilor epruvetelor asupra valorilor rezultatelor încercărilor mecanice.

Frecarea internă este studiată prin capacitatea de amortizare a vibrațiilor atît în aspectul fizic — cercetarea cristalizării materialelor metalice (sarcini mici de 0,2 — 3 kg/mm²), cît și practic în limitele rezistenței la oboseală a pieselor (2000 — 3000 kg/cm²).

S-au proiectat și construit instalații pentru determinarea frecării interne la sarcini mari la care lucrează piesele reale supuse fie vibrațiilor transversale, fie vibrațiilor longitudinale și torsiunii. Solicitările se aplică, cu ajutorul unor electromagneți parcurși de curenți alternativi de înaltă frecvență, la rezonanță. Ținînd seama de parametrii electrici și fizici se calculează forța pe unitate de suprafață; un traductor înregistrează vibrograme de amortizare.

Secția de materiale refractare este condusă de prof. G. V. Samsonov. Una dintre direcțiile de lucru ale secției este teoria și aplicațiile comprimării la cald.

Se prepară compuși ai borului, carbonului, azotului, siliciului, sulfului și fosforului cu diverse metale ca: titan, niobiu, tantal, zirconiu, crom, molibden, wolfram, metale rare, studiindu-se totodată condițiile de formare; de asemenea compuși fără metale, ca de exemplu ai borului cu carbonul sau azotul, ai siliciului, cu azotul sau borul etc.

Toți acești compuși greu fuzibili nu pot fi prelucrați decît prin presare la cald.

Studii asupra rezistivității electrice și ai forței termoelectrice au pus în evidență caracterul de semiconductori la temperaturi ridicate ai unora dintre ei — siliciuri, nitruri — sau posibilități de aplicare în construcția termocuplelor — forță termoelectrică mare, refractaritate și rezistență la coroziune. De exemplu, termocuple din carbură de bor și siliciură de molibden dau 600 mV la 1700°C și pot fi utilizate în aer; de asemenea, se studiază posibilitatea de întrebuințare a unora dintre aceștia ca de exemplu borura de siliciu pentru transformarea energiei solare în energie electrică. Cercetarea lucrului de extracție al unor compuși greu fuzibili a permis utilizarea lor la construcția catodelor pentru ciclotroane, sincrofazotroane etc. Un astfel de catod confecționat din borură de titan, a avut o viață de 750 ore, în loc de 12 ore, corespunzătoare catodului din tantal; pe de altă parte, vidul necesar este de numai 10^{-2} mm Hg, în loc de 10^{-6} mm Hg cît este necesar pentru catozi metalici.

O altă latură a cercetărilor se referă la aliaje cu bază de boruri legate cu un liant metalic refractare la temperaturi mai mari de 1300—1400°C; se studiază comportarea lor din punct de vedere mecanic utilizînd o metodă statistică de microfragilitate, prin determinări de microdurități.

În vederea predeterminării comportării acestor aliaje speciale refractare, o grupă de cercetători se ocupă cu trasarea diagramelor de echilibru ale borurilor greu fuzibile, de zirconiu, titan, crom, cu molibden sau crom. În acest scop, se utilizează două metode: se cercetează macro-și microstructura unor probe comprimate din pulberi, încălzite la diverse temperaturi, sau se urmărește variația temperaturii în cursul comprimării la temperaturi crescînde.

În figura alăturată, se pot vedea cîteva dintre materialele și piesele studiate în acest institut.

După nouă zile petrecute în Institutul de metaloceramică și aliaje speciale al Academiei de Științe Ucrainiene, se pot aprecia rezultatele uimitoare, pe tărîm științific și tehnologic pe care o muncă dirijată inteligent și competent, unită cu un efort unanim și neprecupețit, le-au putut realiza.

Ingeniozitatea în construirea și adaptarea aparaturii în vederea unor cercetări științifice complexe și precise se împletește armonios cu seriozitatea și perseverența cercetătorilor în înregistrarea rezultatelor și în intepretările interesante care dovedesc o pregătire la înalt nivel.

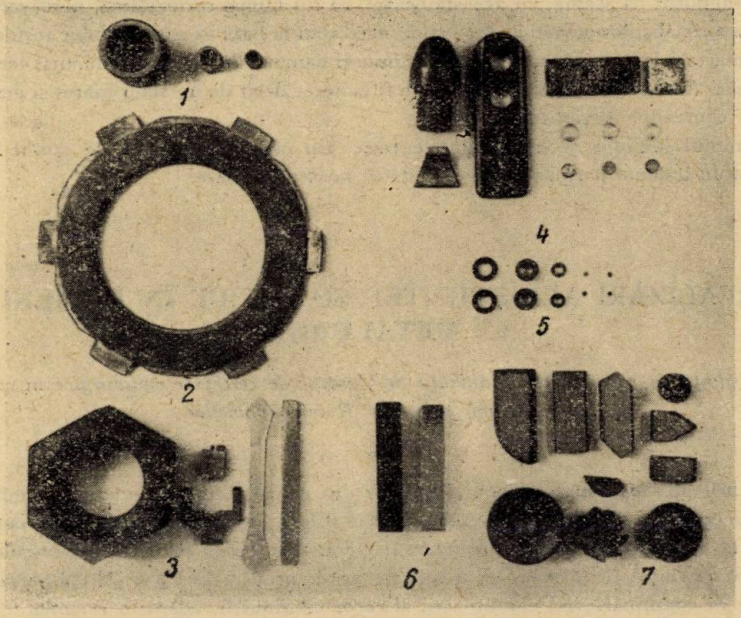
De asemenea, nu poate fi uitat, modul cald și generos în care am fost primiți și informați prin viu grai și prin extrem de numeroase publicații.

La Institutul de metalurgie A. A. Baikov al Academiei de științe din Moscova, în laboratorul de metalurgia pulberilor lucrează prof. M. Ju. Balșin cunoscut mai ales prin studiile sale de înalt nivel teoretic; referitor la comprimarea pulberilor, se stabilesc relații matematice între presiunea și volumul comprimatului; referitor la sinterizare se analizează rolul peliculelor intergranulare în procesele de recristalizare și creșterea grăunților precum și factorii care determină o contracție sau o creștere de volum în timpul sinterizării.

În afară de preocuparea de a lămuri mecanismul transformării unei pulberi într-un corp compact, în Institut se lucrează intens la studiul compușilor intermetalici și cermeți.

Se studiază materiale cu carbură de titan legată cu nichel sau cobalt puternic aliate cu niobiu, materiale extrem de rezistente la oxidare la temperaturi înalte.

Pe de altă parte, se efectuează cercetări sistematice ale sistemelor care conțin compuși intermetalici refractari și anume cu titan, carbon, bor, siliciu, crom, niobiu etc. stabilindu-se



Materiale și piese obținute la Institutul de metaloceramică și aliaje speciale al Academiei de Științe Ucrainene din Kiev.

1 — cuzineți cu bază de fier poros; 2 — disc bimetalic de fricțiune; 3 — materiale și cîteva piese de mașini; 4 — contacte electrice; 5 — feriți; 6 — materiale refractare; 7 — diverse piese din aliaje dure.

diagrame ternare și mai complexe și studiindu-se diverse proprietăți fizice ale compozițiilor cercetate.

O instalație de comprimare la cald, de 40 tone permite comprimarea la temperaturi de 2000—2200°C; cuptoare cu vid de ordinul 10^{-6}, permit încălziri pînă la temperaturi mai înalte decît 2000°C cu înregistrare și reglaj automat al temperaturilor.

În alte domenii s-a realizat:

— laminarea pulberilor din cupru, niobiu, monel și chiar din oțeluri inoxidabile poroase sau compacte, în ultimul caz obținîndu-se o maleabilitate comparabilă cu a materialului laminat din lingou;

— materiale de fricțiune din fier poros infiltrat cu mase plastice caracterizate printr-un coeficient de fricțiune constant și capacitate bună de amortizare a vibrațiilor;

— materiale pentru cuzineți cu bază de fier etc.

Trebuie menționat faptul că pregătirea cadrelor de specialiști, și în acest domeniu, începe din institutele de învățămînt superior.

La Institutul de metale neferoase Kalinin din Moscova, specialiștii în metalurgia pulberilor sînt formați sub conducerea prof. A. G. Meerson. Prof. A. G. Meerson este cunoscut prin lucrări în domeniul obținerii beriliului și a unor metale rare, prin metalurgia pulberilor.

Călătoria de studii în U.R.S.S. a fost un prilej fericit pentru a constata în mod nemijlocit, uimitoarea dezvoltare a cercetărilor și aplicațiilor de metalurgia pulberilor în institutele menționate. Ne-am putut da seama, cu această ocazie, că nu numai seriozitatea, perseverența și înalta pregătire a specialiștilor sovietici sînt factori care stau la baza excepționalelor rezultate obținute. Am fost martori la entuziasmul acestor minunați oameni, la elanul și bucuria lor de a munci și de a creea. Acest elan inegalabil nu poate fi generat decît de un scop măreț și generos, idealul comun al oamenilor sovietici.

Exemplul luminos și învățămintele trase din călătoria noastră de studii vor constitui pentru noi un îndemn permanent în activitatea noastră viitoare.

REALIZĂRI ALE ȘTIINȚEI SOVIETICE ÎN DOMENIUL METALURGIEI

Ședința de comunicări organizată de Centrul de cercetări metalurgice în cadrul Lunii prieteniei Romîno-Sovietice

Cu prilejul *Săptămînii științei și tehnicii* din cadrul Lunii prieteniei Romîno-Sovietice, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a organizat în ziua de 17 octombrie 1958 o ședință de comunicări cu tema *Realizări și succese ale științei sovietice în domeniul metalurgiei.*

După cuvîntul de deschidere rostit de acad. prof. Traian Negrescu, au fost prezentate în continuare trei comunicări, al căror conținut îl redăm în rezumat.

În comunicarea intitulată *Realizările științei sovietice în domeniul metalurgiei*, candidat în științe tehnice B. Rotenstein, după ce arată că progresele remarcabile obținute în ultimii ani de știința sovietică în domeniul metalurgiei au adus o contribuție considerabilă la succesele recente ale tehnicii sovietice, subliniază apoi, ca o particularitate deosebită a dezvoltării metalurgiei în U.R.S.S., legătura strînsă dintre teorie și practică, faptul că elaborarea teoriei a fost într-o măsură covîrșitoare determinată de nevoile importante ale practicii.

În continuare, sînt trecute în revistă cîteva dintre cele mai de seamă realizări obținute de știința sovietică în domeniul metalurgiei, în deosebi pe următoarele direcții:

— cunoașterea fenomenelor ce au loc în intimitatea materiei metalice, în special la temperaturi înalte (cu privire la elaborarea teoriei refractarității);

— elaborarea unor noi aliaje refractare și a oțelurilor și aliajelor pentru construcții obișnuite, prin substituirea elementelor deficitare;

— intensificarea producției prin punerea la punct a unor noi procedee tehnologice și perfecționarea celor existente.

Se scoate în evidență importanța deosebită pe care o au pentru construcția de mașini moderne, lucrările școlilor academicienilor G. V. Kurdiumov, N. T. Gudțov, A. A. Bocivar, asupra teoriei refractarității, în vederea obținerii unor materiale metalice refractare noi cu posibilități deosebite.

Au căpătat astfel o largă utilizare aliajele pe bază de nichel ЭЛ437, ЭЛ617 etc.

De asemenea, s-au efectuat numeroase lucrări în vederea înlocuirii aliajelor pe bază de nichel cu aliaje pe bază de crom, precum și cu aliaje pe bază de crom și molibden.

Au fost cercetate și au devenit foarte utilizate oțelurile austenitice ЛА1, ЛА3, ЭИ104 etc.

S-au studiat și s-au realizat oțeluri inoxidabile pe bază de crom, precum și oțeluri perlitice refractare, mai economice.

Sînt menționate apoi contribuțiile teoretice de o deosebită importanță ale lui G. V. Kurdiumov, A. P. Guleaev, I. L. Mirkin, V. D. Sadovski ș. a., la aprofundarea cunoașterii transformărilor în stare solidă care au loc în aliaje și oțeluri.

Sub conducerea acad. N. T. Gudțov, s-au efectuat numeroase lucrări în vederea obținerii oțelurilor de înlocuire pentru construcții, scule și alte domenii de utilizare.

S-au stabilit astfel compoziții noi pentru oțeluri de construcții slab aliate, cu trei și cinci elemente, elaborate din fonte natural aliate.

S-au realizat noi oțeluri aliate cu crom, vanadiu și siliciu pentru cilindri de laminoare,

Au fost studiate și puse la punct o serie de oțeluri și aliaje cu proprietăți deosebite ca oțelul grafitizabil pentru matrițe, filiere și cuzineți, noi oțeluri rezistente la coroziune pentru utilaje petrolifere etc.

Cercetări extrem de interesante au fost efectuate sub conducerea lui K. I. Vaşcenko. K. P. Bunin și I. N. Bogacev, în direcția cunoașterii, elaborării și utilizării fontei nodulare.

Astfel, tehnica sovietică a creat un material nou, fonta cu o rezistență foarte mare care nu poate fi obținută la fonta cu grafit lamelar.

Cercetări efectuate în U.R.S.S., în domeniul semiconductorilor, în special în ultimii ani, au condus la obținerea de rezultate originale foarte valoroase.

Astfel, pe baza lucrărilor de cercetare din cadrul Institutului de semiconductori din Leningrad, condus de renumitul savant acad. A. F. Ioffe, s-au realizat construcții remarcabile de termoelectrogeneratoare, baterii solare, tranzistori etc.

Numeroasele lucrări efectuate de V. I. Smirnov, D. M. Cijikov, G. I. Kufarov ș. a., au adus importante contribuții la dezvoltarea industriei extractive de metale neferoase.

Cercetări extrem de importante au fost executate asupra aluminiului și aliajelor sale. În acest sens trebue subliniate rezultatele valoroase obținute cu aliajele de aluminiu și magneziu, folosite la construcția sateliților artificiali ai pămîntului.

Succesele deosebite obținute în domeniul metalurgiei metalelor și aliajelor neferoase au fost posibile, între altele datorită utilizării complexe a materiilor prime, introducerii de noi procedee tehnologice, precum și aparaturii, mașinilor și instalațiilor automate de prelucrare piro-și hidrometalurgică a concentratelor și minereurilor de metale neferoase și rare.

Astfel, s-a introdus prăjirea concentratelor în pat fluidizat, care a ridicat productivitatea cuptoarelor de cîteva ori, s-a trecut la prelucrarea zgurilor prin distilare în prezența prafului de cărbune, în vederea extragerii metalelor neferoase și rare care se concentrează în acestea etc.

Numeroase lucrări efectuate în institutele de cercetări din U.R.S.S., au contribuit într-o largă măsură la elaborarea și introducerea în industrie a unor metode tehnologice noi care să asigure o creștere substanțială a productivității în diferitele ramuri ale metalurgiei. Din aceste metode se menționează următoarele: mărirea productivității furnalelor și micșorarea consumului de cocs, prin introducerea aglomeratului tratat cu fondant; folosirea oxigenului pentru intensificarea mersului cuptoarelor Martin; stabilirea posibilității și oportunității turnării continue a oțelurilor elaborate în cantități masive (calmate, necalmate, simple și slab aliate); creșterea productivității laminoarelor prin mărirea vitezei de laminare; ridicarea temperaturii lingourilor

și mărirea proporției de lingouri introduse în cuptoare adînci; introducerea în producția de masă a profilelor periodice pentru armături din oțel cu rezistență mai ridicată etc.

Desigur că aportul cercetătorilor sovietici din domeniul metalurgiei, atît pe plan științific cît și tehnic, este foarte vast și în comunicarea prezentată nu s-a putut face decît o sumară trecere în revistă a cîtorva din cele mai însemnate realizări.

În continuare, candidat în științe tehnice M. Protopopescu a prezentat comunicarea *Contribuția științei sovietice în metalurgia semiconductorilor.*

După ce trece în revistă cîteva dintre domeniile tehnicii în care semiconductorii și-au găsit aplicații de o extremă diversitate și importanță, autorul comunicării face apoi un scurt istoric privind apariția și dezvoltarea studiului asupra semiconductorilor, la care oamenii de știință ruși și sovietici au adus un aport deosebit.

Astfel, primul material semiconductor care a atras atenția oamenilor de știință, încă de la sfîrșitul secolului trecut, a fost seleniul.

Fotoconductibilitatea seleniului a fost studiată încă din 1888 de V. I. Ulianin, care a încercat întrebuințarea sa pentru transmiterea imaginilor prin fir.

La începutul secolului XX, o dată cu descoperirea radiotehnicii, au apărut primii detectori cu cristal.

Savantului rus O. V. Losev i se datorește descoperirea proprietăților specifice ale straturilor de baraj în semiconductori și efectele de amplificare legate de acest fenomen.

Încă din perioada 1905—1914, marele savant, acad. A. F. Ioffe, astăzi directorul Institutului de semiconductori din Leningrad a cercetat în mod detaliat împreună cu colaboratorii săi A. A. Gosev și A. A. Sapoșnikov, semiconductibilitatea multor substanțe cristaline, punînd bazele studiului științific al semiconductorilor.

După revoluția socialistă din octombrie știința sovietică a înregistrat succese deosebite în studiul semiconductorilor.

Astfel între 1930—1940, cunoscutul fizician I. V. Kurciatov și P. P. Kobeko au descoperit o nouă clasă de substanțe semiconductoare denumite *seguetto-electrice.*

Între anii 1940—1950 B. M. Wul extinde această clasă cu proprietăți electrice foarte înalte prin descoperirea titanaților alcalinoteroși — în special titanatul de bariu.

Savanților sovietici li se datorește de asemenea studiul semiconductorilor din substanțe feromagnetice-feriți — sau din substanțe antiferomagnetice-cromiți — în care domeniile de magnetizare sînt formate de către electronii cu spini în direcție contrară.

Un aport deosebit au adus oamenii de știință sovietici la studierea semiconductorilor elementari de tipul siliciului și germaniului. Astfel, într-o lucrare prezentată în 1957, savantul sovietic V. P. Juze tratează pe larg problemele semiconductorilor elementari, aliajelor germaniului cu siliciu și carburii de siliciu.

Alături de semiconductorii elementari, în ulimul timp devin tot mai utili și semiconductorii electronici dintre care fac parte fazele intermetalice și o serie de oxizi, sulfuri, seleniuri și telururi metalice.

Natura lor fizică a fost stabilită în urma studiilor efectuate de A. F. Ioffe, B. I. Boltaks, V. P. Juze ș. a.

Teoria acestor semiconductori a fost creată de K. S. Sifrin și dezvoltată ulterior de alți oameni de știință sovietici.

Metalurgia semiconductorilor a înregistrat, în U.R.S.S., progrese însemnate, o serie de faze intermetalice cu proprietăți semiconductoare, precum Mg_2Si, Mg_2Ge, Bi_2Te_3, In_2Se_3 etc., fiind în mare parte studiate pentru prima oară de oamenii de știință sovietici.

De asemenea, în ultimul timp, s-au descoperit noi clase de semiconductori pe baza siliciurilor metalelor de tranziție, cu caracteristici de stabilitate la temperaturi înalte de peste 1500°C.

În continuare, se face o tracere în revistă a principalelor instituții din U.R.S.S., în cadrul cărora se studiază probleme de semiconductori.

Astfel, cea mai mare parte dintre lucrările teoretice și experimentale sînt efectuate la Institutul de semiconductori din Leningrad, al Academiei de științe a U.R.S.S., condus de marele savant, acad. A. F. Ioffe.

Dacă la Leningrad este centrul cel mai de seamă în problemele fizicii semiconductorilor, la Moscova se află centrul activ al metalurgiei semiconductorilor.

Astfel Institutul de metalurgie „A. A. Baikov" al Academiei de științe a U.R.S.S. condus de acad. Bardin și acad. Samarin, are o secție remarcabilă de metalurgie a semiconductorilor condusă de prof. dr. D. A. Petrov.

Savant cu renume mondial, prof. Petrov este autorul a numeroase cercetări privind obținerea monocristalelor de metale și compuși intermetalici de mare puritate cu proprietăți semiconductoare, a numeroase studii de teoria metalelor și semiconductorilor etc.

Sub conducerea lui și a colaboratorilor săi M. S. Mirgalovskaia, N. H. Abrikosov, L. D. Dudkin, A. I. Potemkin ș. a., se efectuează cercetări la un înalt nivel științific aplicîndu-se cele mai moderne metode de studiu.

Acești oameni de știință sovietici sînt descoperitorii unor noi clase de semiconductori, ca de exemplu, semiconductorii policristalini, rezistenți la temperaturi înalte de peste 1500°, de tipul: $TiSi_2$, $IrSi_2$, VSi_2, $CrSi_2$ etc. și a soluțiilor solide ternare izomorfe din acești compuși.

Într-un alt mare centru științific din U.R.S.S., orașul Kiev, la Institutul de metaloceramică și aliaje speciale al Academiei de științe a R.S.S. Ucrainene, condus de acad. Frantevici există o secție de materiale greu fuzibile condusă de prof. G. V. Samsoonov în cadrul căreia se studiază materialele semiconductoare de tipul borurilor, nitrurilor, carburilor și siliciurilor metalelor greu fuzibile.

De asemenea, prof. G. V. Samsonov împreună cu colaboratorii săi efectuează cercetări în domeniul semiconductorilor din faze intermetalice de pătrundere (interstițiale) obținute prin presare și sinterizare, aducînd contribuții deosebit de valoroase la studiul acestor noi materiale semiconductoare.

Desigur că studierea semiconductorilor în U.R.S.S., nu este limitată numai în cadrul acestor trei centre importante; astfel, în numeroase institute academice sau departamentale, institute de învățămînt superior și întreprinderi industriale există și colective de studiu al semiconductorilor (Institutul departamental de metale rare „Ghiredmett"—Moscova, Institutul de fizica metalelor din Sverdlovsk — Ural, Institutul de chimie din Harcov etc).

Față de excepționalele realizări obținute, ca și în multe alte domenii ale științei, și în domeniul semiconductorilor, știința sovietică se situează pe primul loc în lume.

Ultima comunicare, prezentată de candidat în științe tehnice R. Fischgold, a avut ca subiect: *Dezvoltarea teoriei deformației plastice a metalelor în U.R.S.S.*

După ce arată că problema de bază a teoriei deformației metalelor constă în legarea teoriei plasticității cu tehnologia de deformare a metalelor, R. Fischgold scoate în evidență necesitatea studierii, în acest cadru, a următoarelor probleme fundamentale:

1. Definirea unui criteriu, pe cît posibil universal valabil, al plasticității metalelor.

2. Definirea, pe baza acestui criteriu, a stării plastice a metalelor.

3. Studiul raportului dintre starea de tensiune și capacitatea de deformare a metalului supus deformării plastice.

4. Studierea principalilor parametri de ordin fizic și mecanic ce condiționează desfășurarea procesului de deformare plastică a unui metal.

În toate aceste probleme de importanță majoră, oamenii de știință sovietici au adus un aport considerabil.

Astfel, în cadrul primei probleme sînt demne de remarcat lucrările lui Hinșin și Gubkin.

În cadrul celei de-a doua probleme un aport deosebit au adus lucrările executate de școala lui Kacianov precum și cele ale diferiților oameni de știință lucrînd în domeniul fizicii metalelor (Fränkel, Kontorova, Stepanov etc.).

În cadrul celei de-a treia probleme, se evidențiază în mod deosebit lucrările de importanță majoră ale lui Gubkin, sistematizate în tratatul său *Prelucrarea metalelor prin presiune*, apărut în 1947, care este prima lucrare de acest gen din literatura mondială.

În sfîrșit, în cadrul celei de-a patra probleme sînt de semnalat excepționalele lucrări ale lui Davidenkov și Friedman.

În U.R.S.S. o atenție deosebită s-a acordat și studierii separate a diferitelor procese de prelucrare plastică a metalelor (laminare, forjare, trefilare, matrițare etc.).

În această direcție, trebuie remarcate lucrările școalei lui I. M. Pavlov, care încă din 1931 a scris prima lucrare din literatura mondială, în care se face o sistematizare a tuturor problemelor de bază ce intervin în teoria laminării.

Lucrările ulterioare, din acest domeniu (legate mai ales de teoria distribuției forțelor de frecare și a presiunilor specifice pe arcul de contact), efectuate de școala lui Țelikov atît pe tărîm teoretic cît și experimental, sînt cunoscute astăzi pretutindeni și foarte des citate în literatura mondială de specialitate.

Dezvoltarea impetuoasă a cercetărilor științifice în U.R.S.S., a dus la crearea unor procedee tehnologice noi, mai ales în domeniul laminării, care timp de cîțiva ani au fost unice în lume. Se citează în acest sens laminoarele pentru laminarea transversală a bilelor pentru rulmenți, laminarea transversală a unor profile periodice complexe necesare industriei aeronautice și de tractoare, laminarea transversală a roților etc.

După expunerea fiecăreia dintre comunicări, acad. prof. Traian Negrescu, care a condus ședința, a făcut completări utile, contribuind astfel la menținerea comunicărilor la un nivel corespunzător cadrului în care se desfășurau.

C. Pandelescu

ЖЕЛЕЗОРУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СССР

(Zăcămintele de minereu de fier din U.R.S.S.)

Изд. Акад, Наук СССР, Москва, 1957, 560 pag.

Această lucrare siderurgo-geologică este redactată de I. P. Bardin vicepreşedintele Academiei de Ştiinţe U.R.S.S.

Cartea este elaborată de o comisie a fierului din Academia de ştiinţe U.R.S.S., în colaborare cu fondul unional geologic al Ministerului Geologic şi studierii solului U.R.S.S., a Institutului de Stat pentru proectarea uzinelor metalurgice, şi a Ministerului siderurgiei U.R.S.S. pentru dezvoltarea bazei minereurilor de fier din U.R.S.S., pe viitorii 15—20 ani.

În 1970, volumul extragerii minereului brut trebuie să atingă 383 mil. t., cu obţinerea unui concentrat de peste 208 mil. t; această producţie reprezintă un spor masiv faţă de situaţia actuală, şi a necesitat un studiu special al posibilităţilor de realizare.

Lucrarea de faţă este alcătuită în trei părţi, fiecare din ele fiind scrisă de cîte un colectiv de specialitate de academicieni şi profesori.

Astfel, partea I tratează despre „Geneza minereurilor de fier şi aprecierea bazelor minereurilor de fier din U.R.S.S."

În capitolul 1 se expune pe scurt natura tipurilor mai importante de minereuri de fier provenite din depunere. Pe lîngă exemplele ilustrînd situaţii din U.R.S.S., se dau şi exemple din alte părţi ale globului.

Concomitent cu acestea se dau cifre estimative privind rezervele de minereuri şi starea în care se găsesc. Se subliniază în mod special zăcămintele din era precambriană care reprezintă cca. 60% din minereurile ce se exploatează în prezent.

În capitolul 2 se tratează despre formarea minereurilor de fier magmatogene din U.R.S.S., natura şi condiţiile de formare. Se analizează zăcămintele metasomatice de contact cu aceleaşi consideraţiuni ca în capitolul precedent, dîndu-se o interpretare mineralogică, împreună cu aprecieri de ordin tehnologic, ca de pildă uşurinţa îmbogăţirii magnetice a acestora.

Zăcămintele hidrotermale şi condiţiile lor de formare sînt amplu analizate, indicîndu-se regiunile importante din U.R.S.S. care prezintă un interes special pentru industrie.

Capitolul 3 „Situaţia bazelor de materii prime din U.R.S.S." face o analiză deosebit de importantă şi instructivă zăcămintelor respective. Se menţionează şi metodele de preparare adecuate precum şi perspectivele pe care le-ar putea avea atît zăcămîntul cît şi regiunea din preajma zăcămîntului.

De asemenea reiese că din rezerva totală mondială de minereu de fier, U.R.S.S.-ul posedă cca. 25%.

Extracția de minereu de fier în U.R.S.S., împreună cu țările de democrație populară pînă în 1954 a depășit 28% din extracția mondială.

Folosirea separării magnetice uscate și umede la minereurile care se pretează la aceasta, asigură concentrate superioare, cu un conținut industrial de fier, chiar cînd în conținutul inițial nu se află mai mult de 20% fier.

O separare satisfăcătoare a fierului în concentrat se obține folosind înaintea separației o prăjire prealabilă, magnetizantă, o flotație, sau o îmbogățire flotație-gravitațională. Aceeași cale de îmbogățire preliminară se folosește pentru minereurile hidrogetitice. Dacă însă ele prezintă particularități aluminoase, atunci rezultate bune se obțin prin spălarea minereului.

O prăjire magnetizantă prealabilă și o separație magnetică umedă sînt deocamdată singurele scheme posibile de îmbogățire pentru cele mai multe minereuri de fier, avînd o compoziție mineralogică complexă și care conțin hidrogetită, cloruri ferice și siderită.

Partea a II-a (capitolele 1, 2, 3) prezintă hărți cu regiunile și zăcămintele de fier din U.R.S.S, precum și tabele privind caracteristicile lor, împreună cu diferiți indici. În acest scop se expune fiecare zonă analizînd în adîncime teritoriul pe care se află zăcămîntul respectiv și încadrîndu-l în limite bine definite. Pe lîngă numeroasele hărți geologice, se dau pentru foarte multe zone analizele chimice reprezentative cu recomandări pentru folosire la fabricația fontei sau oțelului.

Partea a III-a prezintă date de exploatări.

În capitolul I. „Schema dezvoltării și așezării siderurgiei U.R.S.S. în perioada 1956—1970", se precizează că volumul producției metalelor fieroase a atins:

în 1956, 35,8 mil. t. fontă
48,6 mil. t. oțel
37,8 mil. t. laminate,

aproape triplînd producția dinainte de 1940.

Cu excepția S.U.A.-ului, U.R.S.S.-ul a depășit cu mult producția metalurgiei fieroase a tuturor celorlalte țări din lume.

Producția siderurgică sovietică în 1960 și 1970 (în mil. t.) va fi de:

Fontă	Oțel	Laminate	Țevi
1960...53	68,3	52,7	5,8
1970...95	120	90	11,0

Această dinamică a producției pune problema ca în decursul viitoarelor 2—3 cincinaluri să se creeze în raioanele Siberiei o a treia bază siderurgică cu o producție de 15—20 mil. tone fontă anual.

Capitolul 3 menționează căile importante pentru darea în exploatare a unor noi baze de combustibil și minereu fieros, precum și intensificarea extragerii cvarțitelor fieroase, atît pentru acoperirea necesităților metalurgiei ale sudului cît și pentru export în țările de democrație populară.

Din 208, 6 mil. t. minereu de fier, estimat a fi extras în 1970, din noile baze de zăcăminte trebuie să fie extrase cca. jumătate.

Asigurarea cu combustibil tehnologic — cărbune cocsificabil este deasemeni o problemă deși mai mică decît a bazei de fier, dar totuși foarte importantă.

În paragraful 4 al acestui capitol „Factorii de bază a măririi productivității metalelor fieroase în perioada 1956—1970" se examinează îmbunătățirea funcționării agregatelor existente, înlocuirea unora cu altele noi, punerea în producție a noilor unități.

Pentru creșterea rapidă a productivității menționate se impune (pag. 392) folosirea indicilor tehnologici cei mai ridicați, folosirea perfecționării tehnice avansate și creșterea capacității prin reconstrucții minimale.

Pentru perioada 1956—1960 s-a prevăzut punerea în funcțiune a 26 furnale, 38 cuptoare Martin, 44 cuptoare electrice, 9 convertisoare și 40 laminoare (fără laminare la rece), și pentru

perioada 1961—1970: 40 furnale, 104 cuptoare Martin, 39 cuptoare electrice şi 63 laminoare.

Direcţia importantă a dezvoltării tehnicii va fi mărirea succesivă a dimensiunilor cuptoarelor şi îmbunătăţirea calităţii materialelor folosite.

Astfel volumul util mediu al furnalelor, va creşte de la 748 m^3 la 1. I. 1956 la 920 m^3 la 1. I. 1961 şi la 1185 m^3 la 1. I. 1971.

Din cele 66 furnale ce se vor construi, 43 vor avea un volum util de 1513 m^3.

După terminarea proiectului „Gipromez" se vor construi şi furnale de 2000 m^3.

S-a prevăzut introducerea automatizării complexe la furnale, omogenizarea minereurilor, îmbunătăţirea calitativă a calcarului, folosirea presiunei sporite la gură, de 0,7 at. pentru furnalele sub 1000 m^3 şi 1,5 at. la cele peste 1000 m^3, precum şi folosirea oxigenului în aerul suflat.

Se prevede de asemenea şi folosirea furnalelor cu cuvă scundă la Novo-Tulsc.

Îmbunătăţiri specifice similare se menţionează şi pentru celelalte sectoare: oţelării Martin, electrice şi laminoare.

În paragraful 5 al acestui capitol se prezintă noile centre metalurgice care vor fi puse în funcţiune precum şi dezvoltarea celor vechi.

Capitolul IV prezintă perspectivele dezvoltării bazelor minereurilor de fier din U.R.S.S. care vor necesita investiţii de cca. 48 miliarde ruble.

Această carte este foarte valoroasă şi pentru specialiştii noştri, şi traducerea anumitor capitole ar fi de mare folos pentru studiul orientativ al problemelor puse de dezvoltarea pr[illegible]ei noastre siderurgii.

M. Ispas

Höganäs Iron Powder Handbook (Manualul Höganäs de metalurgia pulberilor de fier). Vol. I. *Basic information on Iron Powder Metallurgy* (Informaţii de bază asupra metalurgiei pulberilor de fier). Edited by Sven I, Hulthen, Metallurgist and Sales Menajer, 1957—1958, 406 pag.

Manualul Höganäs este o publicaţie pur tehnică şi are ca scop prezentarea elementelor esenţiale ale metalurgiei pulberilor de fier.

Lucrarea se adresează celor care produc pulberi de fier, dar mai ales, celor care le întrebuinţează.

Volumul total al lucrării, care este în curs de apariţie, va cuprinde circa 500 pagini; în acest scop şi pentru a ţine la zi conţinutul său, foile pot fi introduse sau eliminate printr-o legătură multiinelară. Primele secţiuni au apărut în primăvara anului 1957 şi ultimile vor apare, probabil, la începutul anului 1959.

După o scurtă *introducere*, în care se defineşte pulberea de fier ca puritate şi dimensiune de grăunte, se trece în revistă evoluţia istorică a proceselor care implică sudarea unor particule de fier, de la celebra coloană de la Delhi, pînă în zilele noastre, insistîndu-se asupra stadiului actual al metalurgiei pulberilor de fier.

În prima secţiune se arată că astăzi, cea mai mare cantitate de *pulbere de fier* este *obţinută* prin reducere de minereuri, mai ales în Suedia — procedeul Höganäs — şi în măsură mai mică, din foiţe de arsură de la laminare; dintre metodele de pulverizare, prin atomizare, mai ales în varianta fontă-oxid, sau pentru oţeluri inoxidabile, se obţine azi o cantitate serioasă de pulbere; în scopuri speciale, metoda electrolitică este indicată acolo unde energia electrică este ieftină.

Tabele şi diagrame, clar prezentate în culori, pun în evidenţă diversele *caracteristici* ale pulberilor obţinute prin reducere, atomizare şi electroliză.

În ceea ce priveşte importanţa pulberilor, se indică *aplicaţii* pentru electrozi de sudură, diverse piese şi pentru tăierea cu pulbere de fier în flacără oxiacetilenică.

Secţiunea următoare, referitoare la *metode de încercare* şi norme, va apare ulterior.

Secţiunea a treia se referă la *tratamente* termice ce trebuie uneori *aplicate pulberilor de fier*, amestecare cu lubrifianţi şi modalităţi de aliere.

Secţiunea a patra, cea mai dezvoltată — 304 pagini — se referă la *comprimare şi scule necesare.*

Rezultă şi de aici tendinţa lucrării, de a veni în sprijinul celor care întrebuinţează pulberi, în scopul unei eficienţe maxime, în aplicaţiile practice.

Diverse diagrame pun în legătură comportarea pulberilor la comprimare cu proprietăţi ca, densitate, rezistenţă etc., rezultînd posibilităţile de aplicare ale presiunii: unilaterală, bilaterală, matriţă suspendată elastic şi prin tragerea matriţei.

Principiile de proiectare ale sculelor — în cele patru sisteme de comprimare — se desprind considerînd exemple, de la cele mai simple cazuri, cilindru, inel, pînă la cele mai complicate piese, cu două şi trei proiecţii de înălţime sau sfere.

Detalii de proiectare ale sculelor ţin seama de faptul că, în piese cu mai multe înălţimi, *zona neutră* nu trebuie să prezinte deplasări, sau acestea trebuie să fie minime şi gradate; extrem de numeroase desene de matriţe, montate în diversele posibilităţi de comprimare şi prevăzute cu sisteme convenabile de eliminarea probelor, ilustrează principiile stabilite; problema toleranţelor este analizată în paralel.

În legătură cu proiectarea sculelor, se discută mai departe problemele ce se pun în faţa celui care execută matriţele; precizia şi durata matriţelor sînt factori hotărîtori în economicitatea procesului; practic, fiecare piesă pune noi probleme, atît la proiectare cît şi la execuţie, aşa încît din acest punct de vedere, ar fi justificată denumirea domeniului *mecanica pulberilor.*

Întrucît matriţele pentru comprimarea şi aducerea la dimensiuni exacte sînt probabil dispozitivele cele mai puternic solicitate, întrebuinţate de tehnica modernă, se recomandă alegerea materialului potrivit pentru fiecare caz în parte, regula fiind de a utiliza materialul cel mai bun şi dificultatea de a-l determina.

Numeroase tabele şi exemple de calcule ajută găsirea materialului potrivit şi aplicarea tratamentului termic corect.

Eficienţa atelierului de scularie este analizată ca organizare, utilaj şi pregătirea matriţierului.

Sînt trecute în revistă maşini moderne şi care pot satisface problemele pe care le pune executarea matriţelor, precum şi instalaţiile necesare pentru controlul proprietăţilor, dimensiunilor şi cercetarea defectelor.

Matriţele pentru aducerea la dimensiuni exacte a pieselor sinterizate, implică şi un ecruisaj al produsului; în general necesită utilizarea unor forţe mai mari decît la comprimare şi pun, în plus, probleme de dimensiuni şi toleranţe.

Pentru un număr de prese mecanice şi hidraulice sînt indicate caracteristicile şi diagramele ciclurilor de mişcare ale diverselor părţi mobile ale matriţei; exemple de piese caracteristice care pot fi de preferinţă obţinute cu diversele prese, întregesc caracterizarea fiecărui tip de presă.

Secţiunea următoare, despre *sinterizare*, este încă incompletă.

După ce se schiţează rolul tratamentelor premergătoare sinterizării, se analizează natura proceselor elementare care au loc într-un metal, cînd acesta este supus unor temperaturi cres-

cînde; mai departe, se prezintă un mecanism în legătură cu procesul de sinterizare, astfel, primul stadiu al sinterizării este caracterizat prin creşterea suprafeţelor de contact şi prin prezenţa unui sistem de pori intercomunicanţi, al doilea stadiu, prin sferoidizarea porilor închişi şi contracţie.

Pentru ambele stadii se analizează fenomenele de evaporare, condensare, curgere plastică, difuziune superficială şi în volum. Influenţa atmosferelor de sinterizare şi factorii care intervin în alegerea unei atmosfere potrivite, constituie obiectul ultimului paragraf.

Rezultă că diverse procese fundamentale sînt implicate în sinterizare; deşi modul lor de interacţiune este bine studiat, nu există însă o teorie a sinterizării din care să rezulte soluţii simple pentru diverse cazuri practice.

Datele indicate au ca scop de a înarma pe practician cu cunoştinţe care să-i permită rezolvarea unor probleme pe care sinterizarea le pune.

Secţiunea referitoare la *proiectarea pieselor din pulberi* nu conţine încă decît un prim paragraf referitor la aspecte generale ale proiectării.

Dintre tratamentele finale pentru piese sinterizate din oţel, au apărut doar două paragrafe, unul referitor la asamblări, altul referitor la o metodă nouă de finisaj şi protecţie împotriva coroziunii. Se realizează acoperiri de piese mai dure, de exemplu, fier cu zinc, alamă sau cositor, alamă cu cositor etc. printr-un procedeu care combină tratamentul în butoaie rotative şi sudarea la rece a unor pulberi moi.

În ultima secţiune incompletă, referitoare la *instalaţii de metalurgia pulberilor*, se dau indicaţii sumare pentru proiectarea unei staţii pilot şi a unei uzini, cu posibilităţi de dezvoltare.

Aşa cum rezultă din prezentarea făcută, manualul furnizează preţioase date practice în legătură mai ales, cu posibilităţile de utilizare corectă, a pulberilor de fier.

Lucrarea poate constitui un excelent ghid pentru tehnolog în uzina prelucrătoare de pulberi, şi mai ales de pulberi de fier, dar, principiile practice expuse clar, cu diagrame, tablouri, şi desene — pentru fiecare capitol făcute de specialişti cu experienţă într-un anumit domeniu — constituie şi o modalitate de iniţiere a celor care se specializează în metalurgia pulberilor.

G. Dan

Вопросы обработки металлов давлением (Probleme de prelucrare a metalelor prin presiune). Izd. Akad. Nauk SSSR, 1958, 85 pag.

Lucrarea de faţă apărută în editura Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S., sub redactarea prof. A. I. T e l i c o v, cuprinde patru studii consacrate: *a)* teoriei procesului de ambutisare adîncă; *b)* matriţării pieselor cu configuraţie complexă; *c)* determinării forţei totale de laminare; *d)* teoriei laminării la laminorul planetar. În primele două studii se examinează unele particularităţi ale curgerii metalelor în cazul ambutisării adînci la obţinerea unor piese cu configuraţie complicată (de exemplu: apariţia unei plasticităţi sporite în anumite puncte ale semifabricatului supus ambutisării, distribuţia zonelor de deformare îngreunată etc.).

Un loc important îl ocupă studierea liniilor spaţiale de alunecare precum şi a influenţei frecării pe suprafaţa de contact dintre tabla ce se ambutiseză şi instrumentul ce produce deformarea. Sînt de remarcat studiile experimentale şi concluziile teoretice deduse în legătură cu fenomenul apariţiei sau pierderii stabilităţii plasticităţii metalului deformat.

Aceste materiale reprezintă o contribuţie importantă în ceea ce priveşte teoria deformării plastice a metalelor prin forjare.

Calculul solicitărilor la care sînt supuși cilindri laminoarelor degrosisoare și de tablă ca urmare a deformării plastice a metalului supus prelucrării, formează subiecul unui studiu amănunțit al prof. R o k o t i a n. Se propun unele formule originale pentru determinarea presiunii medii și a momentului de laminare.

Luîndu-se în considerare variația înclinării rezultantei forțelor elementare ce acționează de-a lungul arcului de contact în funcție de raportul $\frac{l}{h}$ (l-lungimea arcului de contact; h-grosimea inițială a barei), s-a ajuns la concluzia că el este variabil în raport cu valoarea presiunii medii de laminare; mărimea unghiului caracterizînd această înclinare, nu este constantă în decursul unei serii de treceri succesive.

Pe baza datelor teoretice și experimentale acumulate, s-a putut realiza în mod concret o îmbunătățire a regimurilor tehnologice la diferite agregate.

Ultimul studiu, datorat lui T e l i c o v și R i t t m a n dă unele precizări în legătură cu teoria laminării la laminorul planetar.

Acest nou procedeu se bazează pe principiul desfășurării succesive a procesului de reducere a grosimii barei în cursul unei singure treceri (reducerea totală pe trecere fiind de 95—98%). Se propune pentru prima oară o serie de relații metematice pentru determinarea unor parametri de bază ai procesului, cum ar fi de exemplu lungimea și poziția arcului zonei de contact dintre planeți și bara supusă laminării, poziția rezultantei presiunilor specifice în zona de contact, viteza de deformare, momentul de laminare, efectul inițial de împingere a barei între cilindri etc.

Lucrarea de față prezintă mult interes nu numai pentru proiectanți și cercetători științifici, dar și pentru inginerii și tehnicienii din secțiile de forje și de laminoare.

R. Fischgold

EUSTACE LARKE, The rolling of strip, sheet and plate (Laminarea benzilor și tablelor subțiri). Chapman-Hall, London, 1957, 412 pag.

Marea cantitate de table și benzi metalice necesitate de industria modernă face ca problema laminării lor să capete o importanță cu totul deosebită în raport cu celelalte laminate.

Cerințe tot mai severe se manifestă nu numai sub aspect cantitativ, dar și calitativ. Obținerea unor anumite proprietăți fizico-mecanice, paralel cu adaptarea unui proces de fabricație comportînd toleranțe restrînse și consumuri specifice scoborîte de energie și metal, ridică numeroase probleme teoretice și tehnologice foarte complicate și care pînă în prezent au fost insuficient studite în ceea ce privește laminarea tablelor și benzilor subțiri.

Lucrarea lui L a r k e este binevenită în acest sens, deoarece supune multe date practice și teoretice unei analize amănunțite pe baza unui bogat material experimental cules de autor.

În introducere, se face o interesantă prezentare a mai multor uzine moderne de laminoare de tablă, de benzi înguste și de benzi late; de remarcat descrierea completă a unui laminor planetar, aflat în funcție la o uzină din Anglia.

Problemei proiectării cilindrilor de laminor îi sînt consacrate două capitole, în care s-a dat o sistematizare a principalilor parametri luați în considerare la calculul săgeții de încovoiere ce se produce în decursul laminării (modulul de elasticitate, gradul de concentrare a tensiunilor interne etc.). În legătură directă cu acesta, se analizează repartiția abaterilor de

la grosimea prescrisă pe lățimea laminatului, în funcție de condițiile deformării (plasticitatea metalului deformat, temperatura de lucru etc.) și de dimensionarea cilindrilor.

Definirea și studierea factorilor ce influențează asupra forței totale de laminare este făcută extrem de sistematic luîndu-se în considerare efectul produs de: *a)* grosimea inițială a barei; *b)* diametrul de lucru al cilindrului; *c)* viteza de deformare și rezistența la deformare a metalului ce se laminează; *d)* temperatura de laminare; *e)* tensiunea de întindere (creată de tamburi). Se propun după datele din literatură și cele verificate experimental, diferite ecuații pentru calculul forțelor de laminare pe treceri succesive, de la semifabricat și pînă la produsul finit, atît pentru laminarea la cald, cît și pentru laminarea la rece. Trebuie de subliniat claritatea expunerii și sistematizarea originală dată celor mai importante metode teoretice și experimentale pentru calculul forței totale de laminare.

Datele prezentate sînt bazate și pe o destul de variată literatură de specialitate consultată, din care lipsesc însă unele lucrări de mare importanță, datorite în special cercetătorilor sovietici. Aceasta se vede mai ales la paragrafele referitoare la măsurarea presiunilor specifice exercitate pe suprafața de contact dintre cilindri și bară, unde lipsește atît descrierea unor metode moderne de măsurare, cît și înterpretarea oscilogramelor obținute în vederea trasării epurei distribuției presiunilor medii specifice de-a lungul arcului de contact.

Rezultate foarte interesante sînt expuse în capitolul IX, într-o serie de diagrame, care exprimă variația rezistenței la deformația omogenă în funcție de gradul de reducere pentru oțeluri de diferite compoziții, la temperaturi corespunzînd celor de laminare.

Valorile numerice extrase din respectivele diagrame au fost utilizate pentru a se determina cu un grad de precizie suficient de mare, valorile reale ale rezistenței la deformație prezentate de material în cursul operației de laminare.

În ultimele capitole, sînt examinate date în legătură cu consumul de energie (în special energia consumată prin frecări în lagăre); este de remarcat tratarea originală, a influenței tensiunilor de întindere asupra variației consumului specific de energie.

Cartea lui L a r k e, deși suferă de unele neajunsuri (descrierea nesatisfăcătoare a tehnicii moderne de măsurare a presiunilor de laminare și a grosimii tablei laminate) este binevenită și reprezintă o contribuție importantă la literatura tehnico-științifică de specialitate din domeniul laminării tablelor și platbandelor (în deosebi a celor subțiri).

R. Fischgold

R. H. GREAVES și H. WRIGTHON, *Practical Microscopical Metallography* (Metalografie microscopică practică), Ed. a 4-a revăzută și adăugită. Chapman & Hall, Londra, 1957, 221 pag, 78 planșe și 52 figuri.

Lucrarea studiază metodele și rezultatele examinării metalelor și aliajelor cu ajutorul microscopului și prezintă o serie de microfotografii tipice, clar interpretate.

Ediția a 4-a a permis o revizuire și lărgire, dar caracterul și nivelul cărții s-a păstrat la acela al binecunoscutelor ediții anterioare.

Ca mai înainte — după o introducere — lucrarea începe cu trei capitole referitoare la prepararea probelor micro și macro și la tehnica microscopică. Se dă o atenție deosebită modului de a instala diverse dispozitive optice, alegerii lentilelor pentru obiectivele cele mai potrivite, punerii la punct a iluminării etc., ceea ce constituie o bază sănătoasă chiar pentru cei care lucrează și cu aparaturi foarte moderne.

Un capitol general despre legăturile dintre proprietăți și structuri, în cazul metalelor pure și al aliajelor este urmat de douăsprezece capitole care conțin o instructivă relatare asupra

relațiilor dintre proprietăți, compoziții, tratamente termice și microstructuri pentru diversele aliaje de întrebuințare obișnuită.

Se analizează structurile fierului, ale oțelurilor ordinare cu carbon și influența normalizării, recoacerii, efectul prelucrării la rece și la cald, călirea, revenirea, oțelurile aliate și tratamentele lor termice, incluziuni în oțeluri și structurile fontelor.

Cuprul și influența impurităților asupra structurilor și proprietăților, aliajele obișnuite cu baze de cupru precum și nichelul cu aliajele sale mai importante, formează prima parte a capitolelor referitoare la materiale metalice neferoase.

Datorită importanței crescînde a materialelor metalice neferoase, noua ediție consacră capitole speciale aliajelor de aluminiu și magneziu, aliajelor pentru cuzineți ca și aliajelor de zinc și plumb.

Principiile examinării în lumină polarizată, prin contrast de faze, prin profile luminate sînt descrise sumar într-un capitol final.

Lucrarea nu constituie un album metalografic care să cuprindă toate structurile ce pot fi întîlnite, dar microfotografiile — aproximativ 350 — sînt într-un număr ce nu se întîlnește în lucrări similare; ele prezintă structurile caracteristice, a căror înțelegere și asimilare este suficientă pentru a permite o orientare ușoară în întregul domeniu.

Referințele bibliografice sînt relativ puține la număr, deoarece materialul prezentat în această carte este greu de cules din reviste. El constituie mai degrabă rezultatul unei bogate experiențe proprii, prezentat sub o formă foarte concisă dar ușor accesibilă. Lucrarea constituie un ajutor prețios pentru toți cei interesați în problemele de materiale metalice de tot felul și în special în cele pentru construcțiile de mașini.

Georgeta Dan

EDOUARD BLANPAIN, *Les outils en céramique* (Unelte ceramice). Editions Eyrolles, Paris, 1958, 95 pag.

Carburile metalice care au revoluționat așchierea metalelor în ultimii ani, au fost depășite prin realizarea uneltelor ceramice, ce permit lucrul cu viteze excepțional de mari. Tehnica lor de preparare, pe bază de alumină (Al_2O_3) sinterizată, este capabilă să deschidă noi perspective pe scară industrială, datorită proprietăților lor superioare: rezistență la compresiune și duritate excepțională, conductibilitate termică și coeficient de dilatare liniară reduse, durată îndelungată de funcționare și preț de cost scăzut.

În cele aproape 100 de pagini, repartizate în 9 capitole, sînt redate cele mai noi date documentare și experiențele autorului privind posibilitățile de folosire ale uneltelor ceramice tehnologia de fabricare, factorii tehnico-economici și perspectivele de viitor ale construcției de mașini unelte.

În primele capitole se expun succint: unele considerații generale, istoricul dezvoltării ceramicii și în special al fabricării uneltelor ceramice prin sinterizare, proprietățile așchietoare ale acestor unelte în comparație cu materialele deja cunoscute, adică oțeluri rapide sau carburi metalice și factorii care influențează capacitatea de utilizare a uneltelor ceramice (cap. I, II, III și IV).

În capitolul V se dă o dezvoltare extinsă principiilor teoretice și legilor de așchierea materialelor metalice, cu unelte ceramice. Din această tratare amplă, apare justificată pe deplin folosirea uneltelor ceramice, pe baza unor aspecte cu totul noi, ce apar în cazul acestora.

Nu sînt neglijate nici problemele uzurii şi mărimea gradului de uzură prin diferite încercări, a duratei de serviciu a sculei, a presiunii de tăiere şi a puterii absorbite.

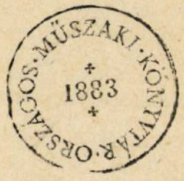
Capitolul VI tratează o serie de aplicaţii generale ale uneltelor ceramice în strunjirea fontei, oţelurilor, aliajelor neferoase şi materialelor nemetalice.

În capitolul VII se revine asupra unor factori care influenţează buna funcţionare a uneltelor ceramice, tratîndu-se în special influenţa avansului şi a adîncimii de tăiere.

Ultimele capitole (VIII şi IX) şi concluziile, cuprind consideraţii asupra preţului de cost, geometriei şi a modului de ascuţire a uneltelor aşchietoare ceramice. Se face un paralelism între avantajiile şi inconvenientele uneltelor ceramice şi a celor din carburi.

Lucrarea se adresează inginerilor constructori de maşini şi inginerilor metalurgişti, în vederea introducerii unei tehnici înaintate în industria metalurgică şi în cea constructoare de maşini.

Aurelia Protopopescu



Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior «CARTIMEX» I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

Lei 6.—

7 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
OBMEH - CSLRE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

2

ANUL IV
1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL IV

1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU—*redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul IV, nr. 2 1959

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

BUŢU ROTENSTEIN şi NICOLAE DRĂGAN, Susceptibilitatea oţelului supraîncălzit la fragilitatea reversibilă de revenire în funcţie de condiţiile tratamentului termic după austenitizarea secundară 127

L. SOFRONI, FR. CRIŞAN şi C. COSNEANU, Contribuţii la studiul înlocuirii fontei maleabile prin fontă modificată cu magneziu. 139

IRINA CORNEA şi ŞTEFAN ZĂMÎRCĂ, Transformări structurale de recoacere ale fontelor cu grafit nodular deformate plastic 181

METALURGIA PULBERILOR

G. DAN, A. PROTOPOPESCU şi O. ŞTEFAN, Cercetări asupra unor atmosfere de sinterizare pentru produse feroase, bazate pe arderea incompletă a gazului metan 189

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU şi BUJOR GEORGESCU, Asupra ecuaţiilor cinetice ale indicilor tehnici ai flotaţiei 201

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU, Roci argiloase indigene cu posibilităţi de folosire în locul bauxitei, în industria aluminiului 229

NOTE 245

RECENZII 255

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome IV, n° 2 1959

SOMMAIRE

Page

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

BUŢU ROTENŞTEIN et NICOLAE DRĂGAN, Susceptibilité de l'acier surchauffé à la fragilité réversible de revenu, en fonction des conditions du traitement thermique, après austénitisation secondaire 127

L. SOFRONI, FR. CRIŞAN et C. COSNEANU, Contribution à l'étude du remplacement de la fonte malléable par la fonte modifiée au magnésium . . . 139

IRINA CORNEA et ŞTEFAN ZĂMÎRCĂ, Transformations structurales de recuit des fontes à graphite nodulaire plastiquement déformées 181

MÉTALLURGIE DES POUDRES

G. DAN, A. PROTOPOPESCU et O. ŞTEFAN, Recherches sur quelques atmosphères de frittage pour les produits ferreux, basées sur une combustion incomplète du méthane 189

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

I. HUBER PANU et BUJOR GEORGESCU, Sur les équations cinétiques des indices techniques de la flottation 201

OVIDIU BOLGIU et AURELIA DUMITRESCU, Roches argileuses indigènes qui pourraient remplacer la bauxite dans l'industrie de l'aluminium 229

NOTES 245

COMPTES RENDUS 255

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том IV, № 2 1959

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

БУЦУ РОТЕНШТЕЙН и НИКОЛАЕ ДРЭГАН, Склонность перегретой стали к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от условий термообработки после вторичной аустенитизации 127

Л. СОФРОНИ, Ф. КРИШАН и К. КОСНЯНУ, Исследование возможности замены ковкого чугуна чугуном, модифицированным магнием 139

ИРИНА КОРНЯ и ШТЕФАН ЗЭМЫРКЭ, Структурные превращения чугунов с шаровидным графитом в результате отжига после пластической деформации 181

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Г. ДАН, А. ПРОТОПОПЕСКУ и О. ШТЕФАН, Исследование влияния атмосфер, полученных в результате неполного сгорания природного газа (метана) на спекание прессованных железных порошков . . . 189

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. ГУБЕР ПАНУ и БУЖОР ДЖЕОРДЖЕСКУ, О кинетических уравнениях технических показателей флотации 201

ОВИДИУ БОЛЬДЖИУ и АУРЕЛИЯ ДУМИТРЕСКУ, Возможность использования отечественных глинистых пород в качестве заменителя боксита в алюминиевой промышленности 229

ЗАМЕТКИ 245

РЕЦЕНЗИИ 255

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

SUSCEPTIBILITATEA OȚELULUI SUPRAÎNCĂLZIT LA FRAGILITATEA REVERSIBILĂ DE REVENIRE ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE TRATAMENTULUI TERMIC DUPĂ AUSTENITIZAREA SECUNDARĂ

DE

BUȚU ROTENSTEIN și NICOLAE DRĂGAN

Fragilitatea reversibilă de revenire reprezintă o problemă deosebit de importantă pentru teoria și practica tratamentului termic al oțelului aliat de construcții. După cum se știe, dezvoltarea proceselor care generează această susceptibilitate determină limitarea utilizării complete a unui număr mare de oțeluri de construcții.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat influența temperaturii de austenitizare repetată asupra susceptibilității la fragilitatea reversibilă de revenire. Cu această ocazie, s-a stabilit concluzia importantă că această susceptibilitate se modifică cu creșterea temperaturii de austenitizare în urma unei călîri prealabile de la temperatură înaltă, ca urmare a schimbării granulației austenitice în raport cu poziția temperaturii de austenitizare secundară față de a punctului *b* al lui Cernov.

S-a confirmat părerea susținută de V. D. Sadovski și colaboratorii săi [2], [3], după care textura intragranulară inițială, provocată printr-o călire prealabilă de la o temperatură prea înaltă, se poate înlătura prin aplicarea austenitizării secundare, la o temperatură în apropierea temperaturii la care are loc recristalizarea completă a austenitei inițial supraîncălzite, adică în jurul punctului *b* al lui Cernov.

În cadrul lucrării anterioare [1], sensibilizarea epruvetelor de rezilienţă s-a obținut prin aplicarea unei reveniri duble, în scopul de a se obține, în urma primei reveniri, epruvete cu aceeași duritate și structură. Astfel s-a eliminat influența acestor factori asupra modului de manifestare a fenomenului pe care l-am studiat. Așadar, cauzele care au determinat gradul susceptibilității oțelului inițial supraîncălzit la fragilitatea reversibilă de revenire, după călirea secundară, au fost procesele din domeniul tem-

peraturilor ridicate (deasupra lui Ac_3) și din domeniul temperaturilor de revenire secundară.

Însă, în practica tratamentului termic al oțelurilor de construcții nu este comună o asemenea schemă de revenire. De aceea, este important din punct de vedere practic, cît și din punct de vedere teoretic, de a stabili modul cum susceptibilitatea unui oțel în prealabil supraîncălzit printr-o călire de la o temperatură prea înaltă, depinde de condițiile obișnuite ale tratamentului de revenire, în cazul epruvetelor călite a două oară de la diferite temperaturi inferioare și în jurul punctului *b* al lui Cernov.

MATERIALUL ȘI METODA DE CERCETARE

Cercetările au fost efectuate pe oțelul utilizat și în lucrarea anterioară [1], cu următoarea compoziție chimică, % :

C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
0,25	0,020	0,020	1,07	1,17	1,33	0,08	0,33

Condițiile de elaborare și de prelucrare a lingoului s-au indicat în lucrarea menționată. Oțelul a fost elaborat într-un cuptor cu inducție cu capacitatea de 150 kg.

Pentru cercetarea de față s-au folosit tot epruvete de reziliență. Epruvetele, cu secțiunea de 12×12 mm și lungimea de 55 mm, au fost inițial supuse unei normalizări de la temperatura de 860—880°C.

Pentru a se obține efectele recristalizării austenitei la temperaturi înalte, epruvetele au fost supuse la două operații de călire. Prima călire s-a efectuat de la temperatura de 1200°C, cu durata de menținere de o oră. Călirea secundară s-a realizat de la temperaturile de 850, 900, 950 și 1000°C, la care epruvetele au fost menținute timp de 15 min. Un grup de epruvete au fost călite o singură dată, de la temperatura de 850°C, cu menținerea de 15 min.

La alegerea acestor temperaturi s-a avut în vedere poziția punctului Ac_3 a oțelului studiat (827°C), precum și poziția punctului *b* al lui Cernov (la circa 975°C).

Încălzirea pentru austenitizare s-a efectuat în cuptoare cu băi de săruri neutre. Pentru călire, epruvetele au fost răcite în ulei cu temperatura de 18—20°C.

După călire, epruvetele au fost revenite respectiv la 500, 600 și 700°C, timp de o oră. În continuare, ele au fost răcite în medii diferite, o parte în apă, iar cealaltă parte cu cuptorul.

După tratamentul termic, epruvetele au fost rectificate la secțiunea de 10 × 10 mm și s-au executat crestături tip Mesnager, cu adîncimea de 2 mm și raza de curbură a bazei de 1 mm.

Pentru aprecierea influenței tratamentului termic aplicat asupra susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire, s-au efectuat încercări în serie de reziliență, la diverse temperaturi situate deasupra și sub 0°C.

Temperatura de încercare a rezilienței s-a determinat cu instalația descrisă în lucrarea anterioară [1].

Încercările s-au efectuat la un ciocan pendul cu energia disponibilă de 10 kgm. În cazul cînd ruperea epruvetei nu s-a produs la prima lovitură a pendulului, s-a aplicat imediat o a doua lovitură. În această situație, ca temperatură de rupere s-a considerat cea la care s-a aplicat a doua lovitură a pendulului.

S-au corectat indicațiile galvanometrului folosit în cadrul instalației pentru măsurarea temperaturii, considerîndu-se variația forței termoelectromotoare a termocuplului cupru-constantan în funcție de temperatură.

Drept criteriu de apreciere a susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire, s-a folosit diferența dintre temperaturile de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața cu aspect mixt ale epruvetelor revenite la aceeași temperatură și răcite ulterior în apă și cu cuptorul.

Pentru determinarea fiecărei temperaturi de trecere s-a folosit un număr de cel puțin 12 epruvete.

Determinarea proporției de arie de ruptură cu aspect grăunțos s-a efectuat prin planimetrarea porțiunilor respective de suprafețe pe fractografiile suprafețelor de rupere, obținute la o mărire de patru ori.

Prin studii microscopice corespunzătoare s-a cercetat, în paralel, influența temperaturii de austenitizare secundară asupra granulației austenitice a epruvetelor revenite la diferite temperaturi. Pregătirea probelor microscopice pentru analiza granulației s-a efectuat în mod similar cu procedeul folosit în lucrarea anterioară [1]. Atacul suprafețelor șlefuite s-a efectuat cu o soluție de 2% acid picric în apă, la temperatura de 45—50°C, timp de trei minute.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI ANALIZA LOR

În urma încercărilor de reziliență la diverse temperaturi s-au obținut datele necesare construirii diagramelor reprezentînd variația ariei suprafeței de rupere cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare. În figurile 1—4 se dau cîteva dintre diagramele construite în acest mod.

Tabela 1

Valorile numerice ale temperaturilor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața cu aspect mixt, în funcție de condițiile tratamentului termic, °C

Regimul de revenire		Regimul de călire				
Temperatura °C	Mediul de răcire	Călire simplă de la 850°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 850°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 900°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 950°C	Călirea I dela 1200°C călirea a II-a de la 1000°C
500	cuptor	133	173	175	178	157
	apă	114	132	126	132	125
600	cuptor	157	172	176	179	158
	apă	43,5	48	48	63	58
700	cuptor	101	99	121	122	115
	apă	−18	−6	−11	−6,5	−3,5

În urma analizei acestor diagrame, precum și direct prin studiul fractografic,s-au stabilit punctele de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt. În tabela 1 sînt

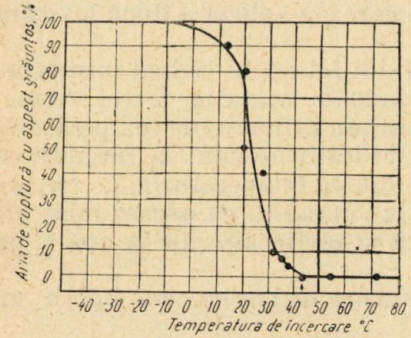


Fig. 1. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după următorul regim : călire simplă de la 850°C, revenire la 600°C cu răcire ulterioară în apă.

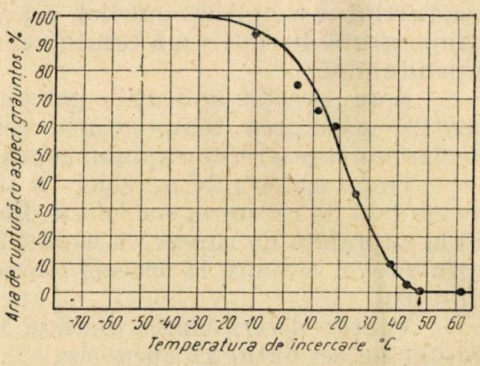


Fig. 2. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după următorul regim : călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 850°C, revenire la 600°C cu răcire ulterioară în apă.

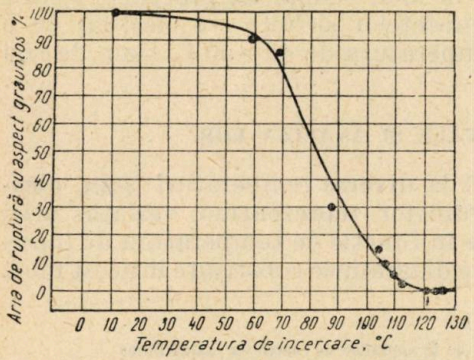


Fig. 3. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după următorul regim : călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 900°C, revenirea la 700°C cu răcire ulterioară în cuptor.

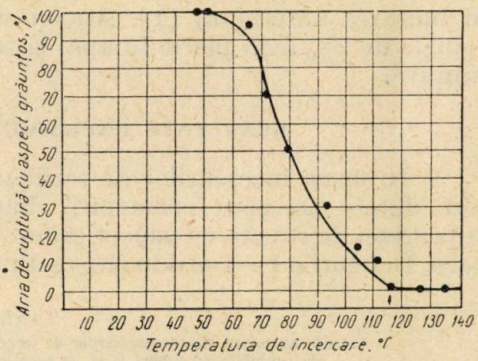


Fig. 4. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după următorul regim : călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 1000°C, revenirea la 700°C cu răcirea ulterioară în cuptor.

redate valorile temperaturilor de trecere pentru grupele de epruvete tratate termic diferit.

În figurile 5 și 6 se prezintă diagramele variației punctelor de trecere ale epruvetelor în funcție de temperatura de revenire și de condițiile tratamentului termic de călire.

Datele expuse în cadrul tabelei 1, precum și diagramele din figurile 5 și 6, ne permit să facem o apreciere cu privire la influența condițiilor tratamentului termic asupra poziției temperaturilor de trecere.

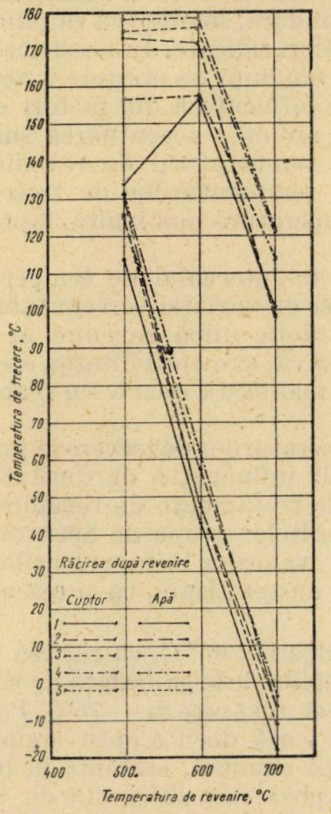


Fig. 5. — Variația punctelor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt în funcție de temperatura de revenire și mediul de răcire.

1. Călire simplă de la 850°C; *2.* Călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 850°C; *3.* Călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 900°C; *4.* călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 950°C; *5.* călirea I de la 1200°C, călirea a II-a de la 1000°C.

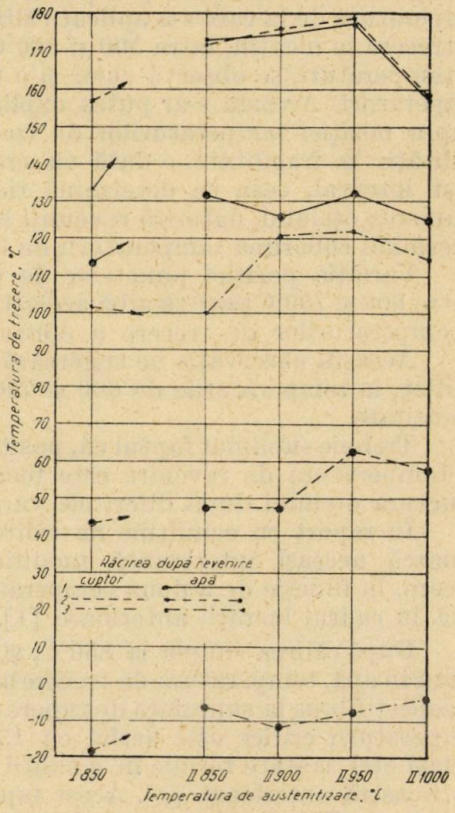


Fig. 6. — Variația punctelor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt în funcție de temperatura de austenitizare secundară.

1. Revenirea la 500°C; *2.* Revenirea la 600°C; *3.* Revenirea la 700°C.

Influența temperaturii de revenire asupra poziției acestor temperaturi critice, în cazul epruvetelor ce au fost supuse diferitelor regimuri de călire, apare evidentă prin variația acestora într-un anumit sens. Creșterea temperaturii de revenire determină coborîrea temperaturilor de trecere, în cazul epruvetelor răcite după revenire în apă. Se remarcă caracterul aproape liniar al acestei funcții, indiferent de temperatura de la care au fost călite epruvetele. Astfel, de exemplu, în cazul epruvetelor călite simplu

de la 850°C, temperatura de trecere se modifică de la 114°C, după revenirea la 500°C, la —18°C, după revenirea la 700°C.

După răcirea cu cuptorul, epruvetele revenite nu mai prezintă același mod de variație a poziției temperaturilor de trecere. Indiferent de temperatura de la care s-a aplicat călirea secundară, se observă că punctele de trecere se mențin, între 500 și 600°C, la valori ridicate. În acest interval de temperaturi, se observă chiar și o ușoară tendință de creștere a acestor temperaturi. Aceasta s-ar putea explica prin influența a doi factori opuși asupra poziției temperaturilor de trecere și anume : accentuarea susceptibilității la fragilitate, o dată cu creșterea temperaturii de revenire în acest interval, ceea ce determină ridicarea temperaturilor de trecere și înmuierea oțelului, datorită revenirii la o temperatură mai înaltă, fapt care determină coborîrea temperaturii de trecere.

Variația poziției punctelor de trecere în intervalul de temperaturi dintre 600 și 700°C pare să aibă același caracter cu variația corespunzătoare a temperaturilor de trecere a epruvetelor răcite după revenire în apă.

Această observație ne sugerează părerea că, susceptibilitatea oțelului studiat, la temperaturile de 600 și 700°C, se manifestă relativ cu o aceeași intensitate.

Trebuie subliniat faptul că, poziția temperaturilor de trecere în funcție de temperatura de revenire este foarte mult influențată de duritatea și structura oțelului după diferitele variante de tratamente de revenire.

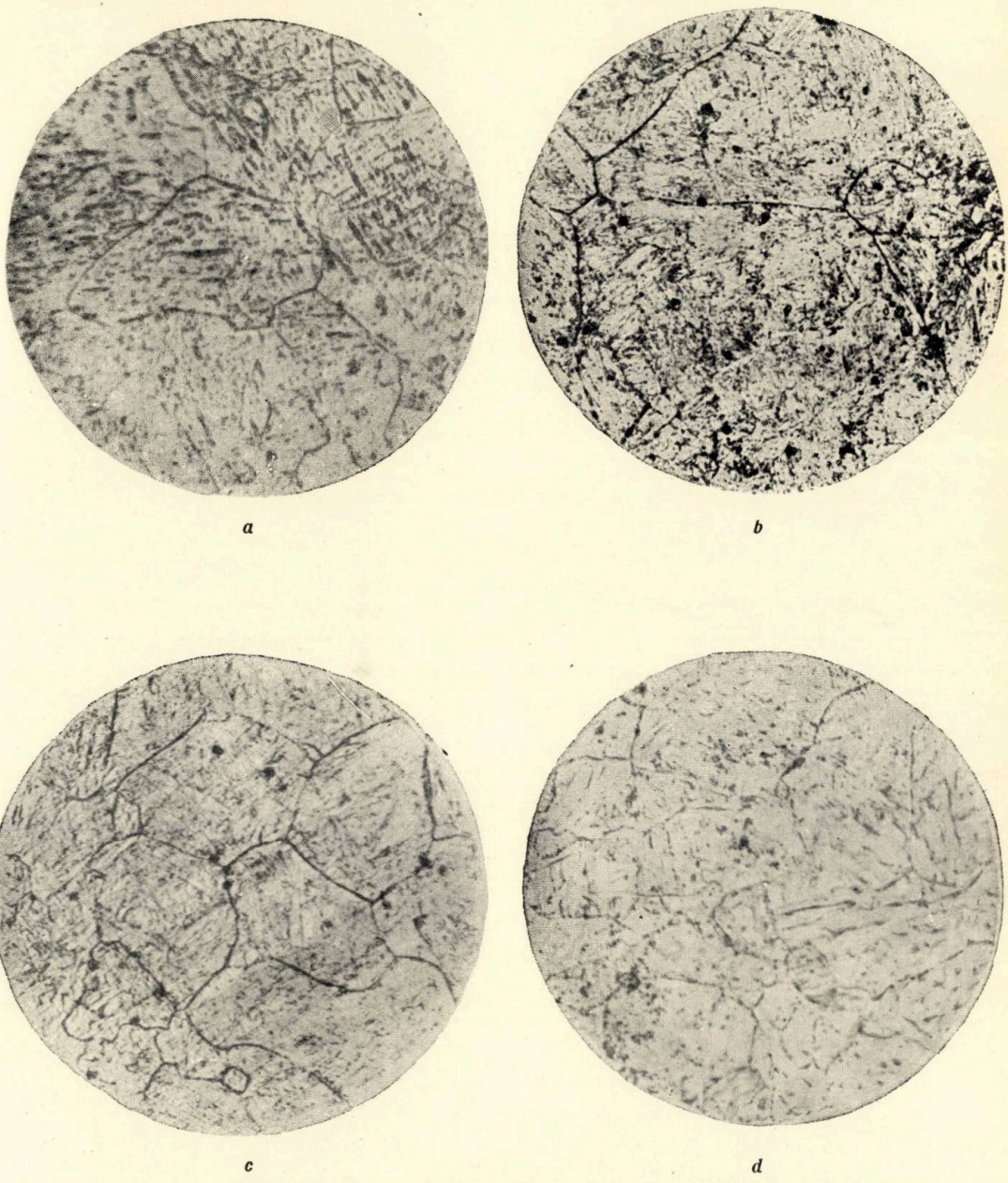
În raport cu condițiile de călire a diferitelor grupe de epruvete, se remarcă aceeași interesantă modificare a valorilor temperaturilor de trecere, în funcție de a doua temperatură de austenitizare, ca și cea observată în cadrul lucrării anterioare [1].

După călirea simplă la 850°C, și revenirea la 700° C, cu răcirea ulterioară în apă, temperatura de trecere a epruvetelor de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt este de —18°C. Poziția temperaturii critice este astfel cu 15°C mai joasă decît a epruvetelor din același oțel, tratate termic în condiții aproape similare, stabilită în lucrarea noastră anterioară [1]. Acest fapt se explică prin diferența de adîncime a crestăturii epruvetelor folosite în aceste două lucrări și anume : pentru încercările din cadrul primei lucrări s-au folosit epruvete cu adîncimea crestăturilor de 2,5 mm, pe cînd pentru lucrarea actuală, epruvete cu adîncimea crestăturilor de 2,0 mm. După cum se știe, dimensiunile și forma crestăturii influențează substanțial poziția temperaturii de trecere.

Supraîncălzirea oțelului, prin aplicarea unei călîri inițiale de la 1200°C, cu timpul de menținere de o oră, influențează în sensul ridicării sensibile a temperaturii de trecere după călirea secundară, efectuată de la temperatură normală de austenitizare.

Creșterea în continuare a temperaturii de austenitizare imprimă, în general, o tendință de ridicare a temperaturilor de trecere, mai ales în cazul epruvetelor răcite, după revenire, cu cuptorul (fig. 6).

Remarcabilă este însă constatarea că poziția punctelor critice se modifică categoric prin trecerea de la temperatura de austenitizare secundară de 950°C la temperatura de 1000°C, atît în cazul epruvetelor răcite



a *b*

c *d*

Fig. 7. — Micrografiile probelor revenite la 600°C cu răcire ulterioară în cuptor. Temperatura de austenitizare primară de 1200°C.

Austenitizarea secundară la : *a* — 850°C; *b* — 900°C; *c* — 950°C; *d* — 1000°C.

Atac în soluție de 2% acid picric în apă timp de 3 min la temperatura de 45 — 50°C. × 500.

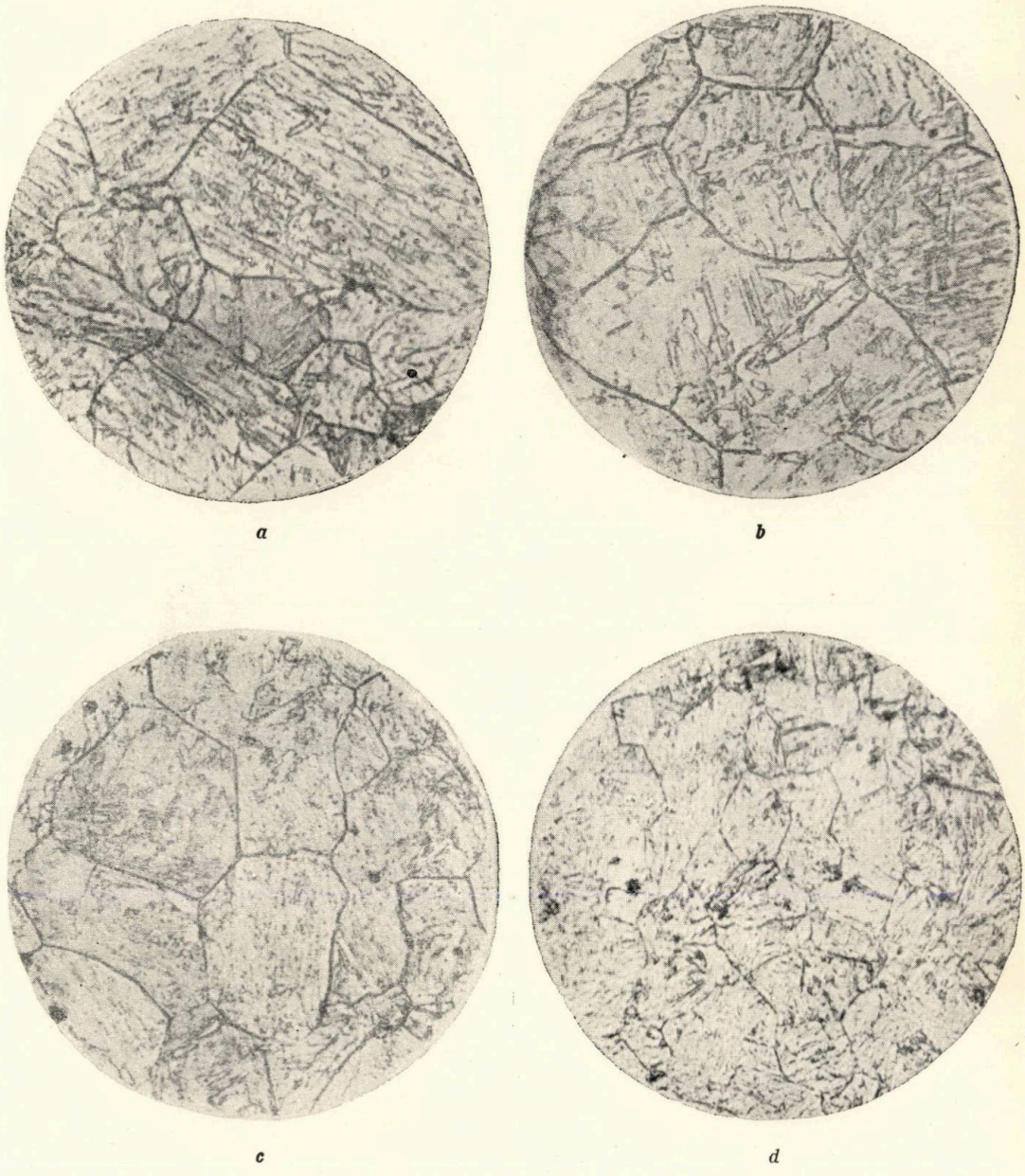


Fig. 8. — Micrografiile probelor revenite la 700°C cu răcire ulterioară în cuptor. Temperatura de austenitizare primară de 1200°C.

Austenitizarea secundară la: *a* — 850°C; *b* — 900°C; *c* — 950 C; *d* — 1000°C.

Atac în soluție de 2% acid picric în apă timp de 3 min la temperatura de 45—50°C. × 500.

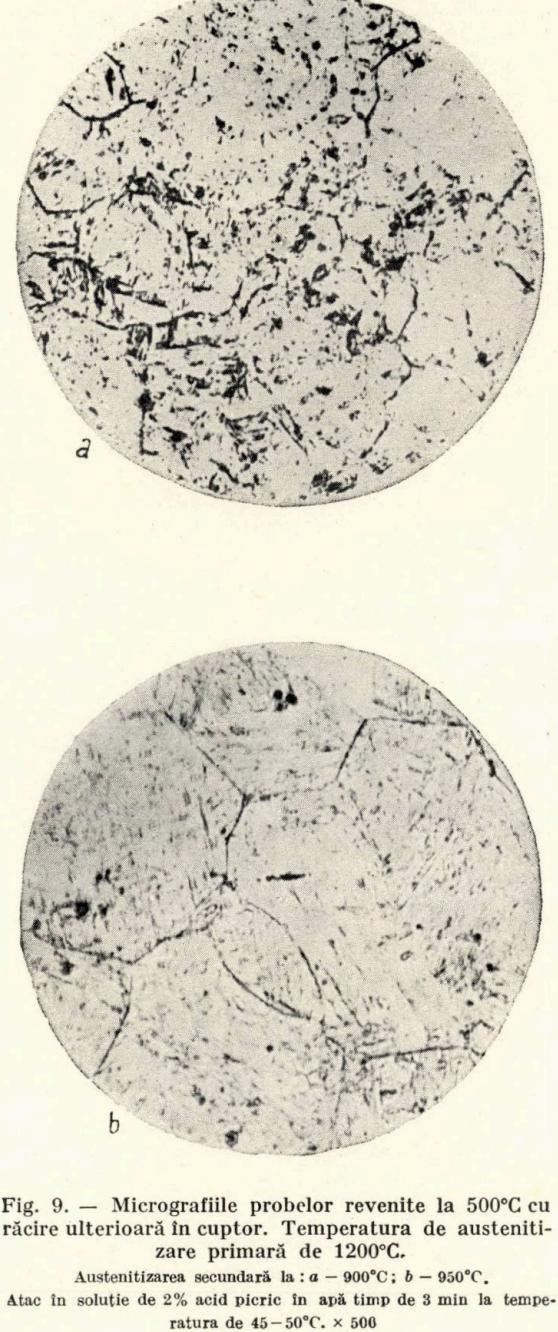


Fig. 9. — Micrografiile probelor revenite la 500°C cu răcire ulterioară în cuptor. Temperatura de austenitizare primară de 1200°C.

Austenitizarea secundară la : *a* — 900°C; *b* — 950°C.
Atac în soluție de 2% acid picric în apă timp de 3 min la temperatura de 45—50°C. × 500

după revenire cu cuptorul, cît și a celor răcite în apă. În urma acestei modificări a regimului de călire, temperaturile de trecere tind să se apropie de poziția acestora pentru epruvetele tratate termic normal.

Atît pe baza celor expuse în alte lucrări [1], [2], [3], cît și în urma studiului micrografiilor prezentate în figurile 7 și 8, rezultă că această modificare excepțională nu poate fi cauzată decît de schimbarea sensibilă a granulației austenitice, ca urmare a fenomenului de recristalizare ce are loc la temperaturi înalte, deasupra punctului Ac_3.

Se observă însă, că poziția temperaturilor de trecere a epruvetelor răcite după revenire în apă, provenite din grupele cărora li s-a aplicat a doua călire de la 950 și 1000°C, este mai slab influențată de fenomenul de recristalizare. În special, după revenirea la 700 °C, nu se mai pune în evidență influența fenomenului de recristalizare asupra temperaturii de trecere. Faptul s-ar explica, probabil, prin aceea că, în cazul acestor epruvete, ruperea nu ar mai avea loc după rosturile grăunților de austenită [4], [5], iar influența recristalizării se resimte indirect, prin dimensiunile grăunților de ferită, formată după revenirea la diferite temperaturi.

Susceptibilitatea oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire s-a apreciat cu ajutorul criteriului exprimat prin diferența

$$\Delta t = t_2 - t_1,$$

în care notațiile respective din partea a doua a expresiei reprezintă

t_1 — temperatura de trecere a epruvetelor răcite după revenire în apă,

t_2 — temperatura de trecere a epruvetelor răcite după revenire cu cuptorul.

Folosind acest criteriu, obținem datele cu privire la intensitatea de manifestere a fenomenului ce se cercetează. Aceste date sînt cuprinse în tabela 2.

Tabela 2

Valorile numerice ale diferențelor de temperaturi de trecere, $\Delta t = t_2 - t_1$, în funcție de regimul de tratament termic, °C

Temperatura de revenire °C	Regimul de călire				
	Călire simplă de la 850°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 850°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 900°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 950°C	Călirea I de la 1200°C călirea a II-a de la 1000°C
500	19,0	41,0	49,0	46,0	32,0
600	114,0	124,0	128,0	116,0	100,0
700	118,0	105,0	132,0	128,5	118,5

Examinînd datele din tabela 2 se poate stabili că susceptibilitatea oțelului supraîncălzit variază în funcție de temperatura de austenitizare secundară. Recristalizarea austenitei din oțelul inițial supraîncălzit, în urma austenitizării secundare la o temperatură situată în jurul punctului *b* al lui

Cernov, determină slăbirea intensității de manifestare a fenomenului cercetat. Aceste observații ne permit să subliniem concluzia obținută în lucrarea noastră anterioară [1], în legătură cu rolul proceselor de adsorbție internă intragranulară, sau de segregare a unor elemente la rosturile grăunților de austenită, în dezvoltarea proceselor care duc la sensibilizarea oțelului.

Această concluzie este întărită și de faptul că, probele metalografice provenite din epruvetele călite dublu și revenite la 500°C, cu răcirea ulterioară a lor cu cuptorul, sînt mai puțin intens atacate de soluția de acid picric. Comparînd micrografiile din figurile 9*a* și *b* cu micrografiile din figurile 7*b* — *c* și 8*b* — *c*, se constată că rosturile grăunților de austenită, în cazul epruvetelor revenite la 500°C și răcite cu cuptorul, apar mai puțin clare și sensibil mai fine, deși condițiile de atac și fotografiere au fost perfect identice pentru toate probele cercetate.

În raport cu temperatura de revenire, valorile numerice ale criteriului utilizat confirmă faptul deja bine cunoscut, că susceptibilitatea oțelului este influențată într-o mare măsură de temperatura de revenire. Datele de care dispunem în prezent nu ne permit să stabilim cinetica proceselor ce generează fenomenul studiat în funcție de temperatura de revenire. Aceasta cu atît mai mult, cu cît duritatea epruvetelor variază în limite largi, ca urmare a diferitelor variante de revenire aplicate. În prezent nu dispunem de un criteriu calitativ de apreciere a influenței acestui factor, în cazul oțelului studiat, asupra poziției temperaturilor de trecere, așa cum D. C. Buffum și L. D. Jaffe l-au stabilit pentru un oțel aliat cu crom și nichel [6].

Se constată însă faptul important că, în urma revenirii la 700°C, oțelul cercetat este foarte sensibil la fragilitatea reversibilă de revenire, pe cînd după revenirea la 500°C, susceptibilitatea sa se manifestă mult mai slab. Aceste rezultate corespund datelor obținute și de alți cercetători [4], cu privire la cinetica fenomenului fragilității la temperaturi ridicate de revenire.

CONCLUZII

Materialul experimental prezentat și examinat ne permite să stabilim următoarele concluzii:

1. Susceptibilitatea oțelului supraîncălzit, în urma unei căliri de la o temperatură prea înaltă, este dependentă de condițiile tratamentului termic ulterior.

2. Austenitizarea secundară de la o temperatură situată în jurul punctului *b* al lui Cernov, urmată de călire, determină coborîrea temperaturilor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt ale epruvetelor revenite în intervalul de temperaturi în care se manifestă fragilitatea reversibilă de revenire.

3. Călirea secundară efectuată de la o temperatură situată în jurul punctului *b* al lui Cernov conduce la atenuarea susceptibilității oțelului supraîncălzit, indiferent de temperatura la care se efectuează revenirea (500, 600 sau 700°C).

4. După revenirea la temperaturi înalte (700°C), oțelul cercetat este foarte susceptibil la fragilitatea reversibilă de revenire, deși punctele de trecere ale epruvetelor răcite în apă și cu cuptorul sînt relativ apreciabil coborîte. După revenirea la 500°C, susceptibilitatea acestui oțel este mult mai slabă.

СКЛОННОСТЬ ПЕРЕГРЕТОЙ СТАЛИ К ОБРАТИМОЙ ОТПУСКНОЙ ХРУПКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОСЛЕ ВТОРИЧНОЙ АУСТЕНИТИЗАЦИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы задались целью исследовать влияние отпуска в обычных условиях на склонность перегретой, в результате закалки от слишком высокой температуры, стали к обратимой отпускной хрупкости. Материалом для исследования служила сталь с 0,25% C, 1,07% Si, 1,17% Mn и 1,33% Cr.

Для получения структуры перегрева образцы подвергались предварительной закалке от 1200°C, с выдержкой при этой температуре в течение одного часа. Вторичная закалка производилась от температур 850, 900, 950 и 1000° C, расположенных выше и ниже точки *b* Чернова. Отпуск производился при температурах 500, 600 и 700°C в течение одного часа с последующим охлаждением образцов в воде и в печи.

Были определены температуры перехода от поверхности излома с волокнистой структурой к поверхности излома смешанного типа групп образцов, подвергшихся различной термообработке, и проведены металлографические исследования с пользованием в качестве травителя водного раствора пикриновой кислоты для выявления аустенитного зерна в подвергшихся термообработке образцах.

Установлено, что чувствительность перегретой стали в результате закалки при высокой температуре зависит от условий последующей термообработки. Вторичная аустенитизация от температуры, расположенной вблизи точки *b* Чернова вызывает понижение температур перехода образцов, отпущенных в температурном интервале, в котором проявляется обратимая отпускная хрупкость. После вторичной закалки при температуре, находящейся вблизи точки *b* Чернова, склонность к обратимой отпускной хрупкости ослабляется независимо от температуры отпуска (500, 600 или 700°C). Чувствительность исследованной стали повышается после отпуска при 700°C и понижается после отпуска при 500°C.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Зависимость площади зернистого излома от температуры испытания образцов, подвергшихся следующей термообработке: однократная закалка от 850°C, отпуск при 600°C с последующим охлаждением в воде.

Рис. 2. — Зависимость площади зернистого излома от температуры испытания образцов, подвергшихся следующей термообработке: первичная закалка от 1200°С, вторая закалка от 850°С, отпуск при 600° С с последующим охлаждением в воде.

Рис. 3. — Зависимость площади зернистого излома от температуры испытания образцов, подвергшихся следующей термообработке: первичная закалка от 1200°С, вторичная закалка от 900°С, отпуск при 700°С с последующим охлаждением в печи.

Рис. 4. — Зависимость площади зернистого излома от температуры испытания образцов, подвергшихся следующей термообработке: первичная закалка от 1200°С, вторичная закалка от 1000° С, отпуск при 700° С с последующим охлаждением в печи.

Рис. 5. — Зависимость точек перехода от поверхности излома с волокнистой структурой к поверхности излома смешанного типа, от температуры отпуска и охлаждающей среды.

1) Однократная закалка от 850°С; 2) Первичная закалка от 1200°С, вторичная закалка от 850°С; 3) Первичная закалка от 1200°С, вторичная закалка от 900° С; 4) Первичная закалка от 1200°С, вторичная закалка от 950°С; 5) Первичная закалка от 1200°С, вторичная закалка от 1000°С.

Рис. 6. — Зависимость точек перехода от поверхности излома с. волокнистой структурой к поверхности излома смешанного типа от температуры вторичной аустенитизации.

1) Отпуск при 500°С; 2) Отпуск при 600°С; 3) Отпуск при 700°С.

Рис. 7. — Микрофотографии образцов, отпущенных при 600°С, с последующим охлаждением в печи. Температура первичной аустенитизации 1200°С. Вторичная аустенитизации при: *a* — 850°С; *b* — 900°С; *c* — 950°С; *d* — 1000°С. Травление в 2 % водном растворе пикриновой кислоты в течение 3 минут, при температуре 45 — 50°С. × 500.

Рис. 8. — Микрофотографии образцов, отпущенных при 700°С, с последующим охлаждением в печи. Температура первичной аустенитизации 1200°С. Вторичная аустенитизация при : *a* — 850°С; *b* — 900°С; *c* — 950°С; *d* — 1000°С. Травление в 2 % водном растворе пикриновой кислоты в течение 3 минут, при температуре 45—50°С. × 500.

Рис. 9. — Микрофотографии образцов, отпущенных при 500°С с последующим охлаждением в печи. Температура первичной аустенитизации 1200°С. Вторичная аустенитизация при: *a* — 900°С; *b* — 950°С. Травление в 2 % водном растворе пикриновой кислоты в течение 3 минут при температуре 45—50°С. × 500.

SUSCEPTIBILITÉ DE L'ACIER SURCHAUFFÉ À LA FRAGILITÉ RÉVERSIBLE DE REVENU, EN FONCTION DES CONDITIONS DU TRAITEMENT THERMIQUE, APRÈS AUSTÉNITISATION SECONDAIRE

RÉSUMÉ

Les auteurs se sont proposé d'étudier, dans le cadre de ce travail, l'influence du traitement de revenu, dans des conditions normales, sur la susceptibilité de l'acier surchauffé à la fragilité réversible de revenu à la suite d'une trempe, à partir d'une temperature trop élevée. On a utilisé comme matériel de recherche un acier à 0,25 % C, 1,07 % Si, 1,17 % Mn et 1,33 % Cr.

Pour obtenir la structure de surchauffage, les éprouvettes ont d'abord été trempées à partir de 1200°C, température à laquelle elles ont été maintenues pedant une heure. La seconde trempe a été exécutée à des températures de 850, 900, 950 et 1000°C, situées tant au-dessus qu'au-dessous du point *b* de Tchernov. Le revenu a été effectué aux températures de 500,

600 et 700°C pedant une heure avec refroidissement ultérieur des éprouvettes dans l'eau et au four.

On a déterminé les températures de transition de la surface de rupture à aspect fibreux à la surface de rupture à aspect mixte des groupes d'éprouvettes soumises à des traitements thermiques différents ; afin de mettre en évidence la granulation austénitique dans les echantillons sensibilisés, on a procédé à des études métallographiques, en utilisant comme réactif d'attaque une solution d'acide picrique dans l'eau.

On a constaté que la susceptibilité de l'acier surchauffé, par suite d'une trempe à partir d'une haute température, dépend des conditions du traitement thermique ultérieur. L'austénitisation secondaire à une température proche du point *b* de Tchernov détermine la baisse des températures de transition des éprouvettes revenues dans l'intervalle de températures où se manifeste la fragilité réversible de revenu. Après la seconde trempe à une température proche du point *b* de Tchernov, la susceptibilité à la fragilité réversible de revenu est atténuée, quelle que soit la température à laquelle a lieu le revenu (500, 600 et 700°C). La susceptibilité de l'acier étudié est plus marquée après le revenu à 700°C et est moins manifeste après le revenu à 500°C.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de l'aire de rupture à aspect granuleux, fonction de la température d'essai des éprouvettes soumises au traitement thermique ci-après : trempe simple a 850°C, revenu à 600°C, avec refroidissement ultérieur dans l'eau.

Fig. 2. — Variation de l'aire de rupture à aspect granuleux, fonction de la température d'essai des éprouvettes soumises au traitement thermique ci-après : première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 850°C, revenu à 600°C avec refroidissement ultérieur dans l'eau.

Fig. 3. — Variation de l'aire de rupture à aspect granuleux, fonction de la température d'essai des éprouvettes soumises au traitement thermique ci-après : première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 900°C, revenu à 700°C avec refroidissement ultérieur au four.

Fig. 4. — Variation de l'aire de rupture à aspect granuleux, fonction de la température d'essai des éprouvettes soumises au traitement thermique ci-après : première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 1 000°C, revenu à 700°C avec refroidissement ultérieur au four.

Fig. 5. — Variation des points de transition de la surface de rupture à aspect fibreux à la surface de rupture à aspect mixte, en fonction de la température de revenu et du milieu de refroidissement. *1*, Trempe simple à 850°C ; *2*, première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 850°C ; *3*, première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 900°C ; *4*, première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 950°C ; *5*, première trempe à 1 200°C, seconde trempe à 1 000°C.

Fig. 6. — Variation des points de transition de la surface de rupture à aspect fibreux à la surface de rupture à aspect mixte, en fonction de la température d'austénitisation secondaire. *1*, revenu à 500°C ; *2*, revenu à 600°C ; *3*, revenu à 700°C.

Fig. 7. — Micrographies des échantillons revenus à 600°C avec refroidissement ultérieur au four. Température d'austénitisation primaire 1 200°C. Austénitisation secondaire à : *a*) 850°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C. Attaque : solution à 2% d'acide picrique dans l'eau, pendant 3 min., à une température de 45—50°C. 500 ×.

Fig. 8. — Micrographies des échantillons revenus à 700°C avec refroidissement ultérieur au four. Température d'austénitisation primaire 1 200°C. Austénitisation secondaire à : *a*) 850°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C. Attaque : solution à 2% d'acide picrique dans l'eau, pendant 3 min,. à une température de 45—50°C. 500 ×.

Fig. 9. — Micrographies des échantillons revenus à 500°C avec refroidissement ultérieur au four. Température d'austénitisation primaire 1 200°C. Austénitisation secondaire à : *a*) 900°C ; *b*) 950°C. Attaque : solution à 2% d'acide picrique dans l'eau, pendant 3 min,. à une température de 45—50°C. 500 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. B. ROTENSTEIN, N. DRĂGAN, Studii și cercetări de metalurgie, **III**, *3*, 259 (1958).
2. В. Д. САДОВСКИЙ, К. А. МАЛЫШЕВ, Б. Г. САЗОНОВ, *Превращения при нагреве стали*. Металлургиздат, 1954, 80,
3. В. Д. САДОВСКИЙ, Труды института физики металлов, *20*, 303 (1958).
4. L. D. JAFFF, D. C. BUFFUM, J. Metals, U.S.A., *9*, 8—16 (1957).
5. G. BHAT, J. F. LIBSCH, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., *209*, 20—22 (1957).
6. D. C. BUFFUM, L. D. JAFFE, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., *191*, 540 (1951).

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ÎNLOCUIRII FONTEI MALEABILE PRIN FONTĂ MODIFICATĂ CU MAGNEZIU

DE

L. SOFRONI, FR. CRIȘAN și C. COSNEANU

Lucrarea de față cuprinde rezultatele experiențelor făcute cu scopul de a clarifica și a dezvolta cîteva aspecte ale problemei înlocuirii fontei maleabile prin fontă modificată cu magneziu.

S-au stabilit două posibilități de înlocuire a fontei maleabile: 1) prin fontă cu grafit nodular, pornind de la modificarea cu magneziu a fontei cenușii cu suma C + Si cuprinsă între 5,50—6,40%, și 2) prin fontă maleabilă tratată cu magneziu, pornind de la fonte albe cu suma C+Si cuprinsă între 3,27—4,30%, la care prin modificarea cu cantități mici de magneziu nu se urmărește obținerea grafitului nodular (din turnare sau după recoacere).

I. FOLOSIREA FONTEI CU GRAFIT NODULAR

Calitățile fontei cu grafit nodular ca material de turnare și de construcții de mașini au condus la folosirea ei în multe ramuri ale industriei, înlocuind în bună parte oțelul (forjat și turnat), metalele neferoase și fonta cenușie, realizîndu-se prin aceasta economii importante de metal, o micșorare a ciclului de fabricație a pieselor și reducerea volumului de muncă efectiv cheltuit.

În ceea ce privește înlocuirea fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular, realizările sînt mai puține. În literatură se dau indicații asupra posibilității realizării acestei înlocuiri, însă fără să se prezinte date concrete.

S-a pornit de la ideea că fontele cu grafit nodular în comparație cu cea maleabilă prezintă multe calități și în primul rînd din punct de vedere al proprietăților mecanice (tabela 1).

În condiții de încercări statice se vede că rezistențele (σ_r, σ_{02}, σ_D, σ_{rc}, σ_{ri}) la fontele cu grafit nodular sînt net superioare rezistențelor fontei

Tabela 1

Nr.	Caracteristici mecanice		Fontă maleabilă		Fontă cu grafit nodular	
			Feritică (ferito-perlitică)	Perlitică	Feritică	Perlitică (perlito-feritică)
1	Rezistența la tracțiune, σ_r	kgf/mm²	30—37	30—40	40—45	45—60
2	Limita de curgere, $\sigma_{0,2}$	kgf/mm²	19—23	20—24	30—33	36—42
3	Limita de proporționalitate, σ_p	kgf/mm²	18—25	20—30	27—30	30—45
4	Rezistența la compresiune, σ_{rc}	kgf/mm²	130	140	200—250	160—200
5	Rezistența la încovoiere, σ_{ri}	kgf/mm²	49—58	49—61	70—100	70—115
6	Rezistența la răsucire, τ_r	kgf/mm²	34—37	34—45	40—50	50—70
7	Modulul de elasticitate, E	kgf/mm²	15 000—17 000	16 000—17 000	13 000—16 000	13 000—18 000
8	Modulul de alunecare la răsucire, G	kgf/mm²	6 100—6 300	6 200— 6 600	7 000— 7 500	7 000—8 000
9	Duritatea, H_B	kgf/mm²	149—163	201	156—207	187—269
10	Săgeata de încovoiere, f	mm	30 (pt.l=600 mm)	15—30 (pt.l=600 mm)	6—30 (pt.l=300 mm)	4—6 (pt.l=300 mm)
11	Alungirea relativă, δ_5	%	6—12	3—4	5—10	0,5—5
12	Rezilienta, K	kgm/cm²	8—15	2—5	2,5—4	1,5—2
13	Rezistența la oboseală la încovoiere, σ_{-1}	kgf/mm²	12—14	12—15	15—25	20—25
14	Rezistența la oboseală prin răsucire, τ_{-1}	kgf/mm²	11—13	11—14	—	18—24
15	Rezistența la oboseală la întindere-compresiune, $\tau_{-1,z}$	kgf/mm²	7—8	7—9	—	—
16	Tenacitatea ciclică, ψ	%	4—5	4—5	4—5	4—10

maleabile. Alungirea în mod obișnuit este puțin mai mică decît a fontei maleabile (valorile alungirii din tabela 1 sînt cele standardizate). În practică, pentru fontele feritice cu grafit nodular se obțin ușor valori ale alungirii, care variază între 8—12% (pentru un conținut de fosfor de 0,15—0,20%), adică aproape ca și la fonta maleabilă.

În condițiile încercărilor dinamice se observă că rezilienta fontei cu grafit nodular este mai mică decît a fontei maleabile cu inimă neagră. De altfel este singura caracteristică mecanică (pe lîngă capacitatea de amortizare a vibrațiilor), care dezavantajează această fontă față de fonta maleabilă. Remarcăm, totuși, că fonta maleabilă este foarte sensibilă la fragilitate, care depinde de mulți factori (apariția rupturii albe, grosimea stratului decarburat, mărimea grăunților, cantitatea și gradul de dispersie a perlitei etc.) și din acest motiv nu de puține ori rezilienta fontei maleabile nu depășește 0,5—2 kgm/cm².

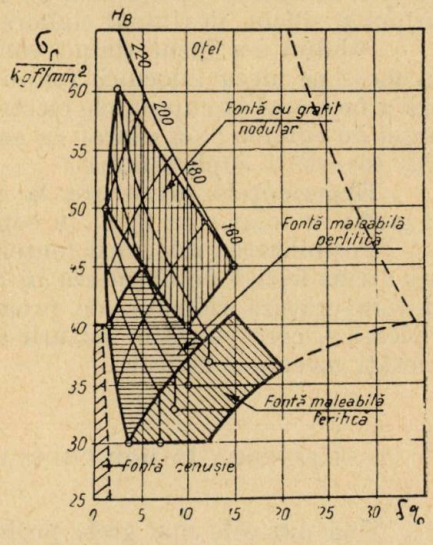


Fig. 1. — Domeniul ocupat de fonte și oțeluri în funcție de rezistența la tracțiune și alungirea relativă.

La fonta cu grafit nodular, în cazul unor conținuturi de fosfor de pînă la 0,20%, se obțin cu regularitate rezilienție de 3—5 kgm/cm² (pentru fontele feritice) și 1,0—2,0 kgm/cm² (pentru fontele perlitice). Evident, folosind fonte sărace în fosfor, rezilienta poate fi ridicată pînă la 8—10 kgm/cm² (pentru fontele feritice).

La încercările ciclice (σ_{-1}, $\sigma_{-1,z}$, τ_{-1}) fonta cu grafit nodular este de asemenea superioară fontei maleabile (tabela 1).

În figura 1 sînt reprezentate domeniile ocupate de fontele maleabile și fontele cu grafit nodular (pentru comparație se dau și domeniile fontelor cenușii și oțelurilor) în funcție de rezistența la rupere și alungire. Acestea sînt domeniile obișnuite, obținute în mod curent. Desigur, valorile obținute în anumite condiții de tratament termic și compoziție chimică depășesc cu mult aceste domenii. Din figura 1 se vede că poziția fontei cu grafit nodular este cu mult mai avantajoasă pentru constructorii de mașini decît cea a fontei maleabile.

După cum se va vedea mai jos, din punct de vedere al proprietăților de turnare, fonta cu grafit nodular este, de asemenea, superioară.

În această lucrare s-a pornit de la constatarea că procedeul de elaborare a fontei maleabile existent la noi prezintă multe neajunsuri: cuptoarele rotative au un coeficient scăzut de folosire utilă a căldurii (nu depășește 20%) și deci un consum ridicat de combustibil (20—24% din greutatea fontei lichide); necesită un consum mare de fontă nouă care este cu mult mai scumpă decît fonta veche; calitatea fontelor malea-

bile este condiționată de calitatea fontelor brute folosite în încărcături; fontele brute indigene prezintă o mare neomogenitate din punct de vedere al compoziției chimice, precum și al proprietăților fizice (conținut de gaze, incluziuni nemetalice); fontele brute din import destinate elaborării fontei maleabile sînt scumpe și nu se găsesc la îndemînă (remarcăm că în multe țări s-a interzis fabricația fontelor de mangal special destinate elaborării fontelor maleabile); reglarea sumei C + Si în funcție de grosimea pieselor turnate se face destul de greu, din cauza variației conținutului de carbon și siliciu, în timpul elaborării și turnării fontei maleabile.

Studiul s-a făcut ținînd cont de condițiile din țara noastră, adică s-a mers pe ideea înlocuirii fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular fără a face apel la cuptoarele electrice, fonte brute speciale, supraîncălzirea fontei de cubilou; s-a căutat ca această problemă să fie rezolvată, practic, fără investiții suplimentare.

Experiențele privitoare la înlocuirea fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular s-au făcut în condiții de uzină*) și laborator.

Posibilitatea înlocuirii fontei maleabile prin fonta cu grafit nodular este strîns legată de obținerea în mod constant a fontei cu grafit nodular cu temperatură ridicată, de proiectarea justă a tehnologiei de formare a pieselor, corespunzător naturii acestei fonte, și de obținerea unor proprietăți mecanice ridicate.

1. OBȚINEREA ÎN MOD CONSTANT A FONTEI CU GRAFIT NODULAR

Una din cele mai grele probleme din întregul proces de obținere a pieselor turnate din fontă cu grafit nodular o constituie modificarea fontei cu magneziu și anume introducerea acestuia în fonta lichidă. Aceasta se datorește, pe de o parte, diferenței mari dintre temperatura fontei lichide, cuprinsă între 1 350—1 400°C, și temperatura de vaporizare (de fierbere) a magneziului (1 120°C), iar pe de altă parte, greutății specifice scăzute (1,7 g/cm^3) a magneziului față de cea a fontei (aproximativ 7,0 g/cm^3). Din acest motiv, introducerea magneziului în fontă trebuie să se facă cu ajutorul unor instalații, care să mențină magneziul la fundul oalei, să împiedice aruncarea fontei din oală în timpul modificării, să asigure condiții pentru pierderi cît mai mici de căldură, să capteze produsele gazoase de ardere etc.

Se poate spune că însăși lipsa unei metode de modificare a fontei cu magneziu constituie în momentul de față cauza principală a nerăspîndirii largi a fontei cu grafit nodular în diferite sectoare ale industriei.

Introducerea magneziului în fonta lichidă cu ajutorul clopotelor, metoda cea mai mult folosită, prezintă o serie de dezavantaje mari: cheltuieli pentru confecționarea clopotelor, consum ridicat de țevi și bare laminate (la o tonă de fontă modificată se consumă aproximativ 10—15 kg de oțel laminat), necesitatea încălzirii clopotelor înainte de a le introduce

*) La uzina Semănătoarea, cu concursul sectorului turnătorie.

în fonta lichidă, necesitatea unor instalații speciale de introducere și de scoatere a clopotelor din oală, folosirea mai multor clopote în cazul modificării unor cantități mai mari de fontă. În afară de aceasta, dispozitivul de introducere a clopotelor în fontă nu permite înlăturarea efectivă a aruncărilor de metal din oală în timpul modificării, deci din punct de vedere al securității muncii trebuie folosite cabine speciale. În plus, nu rare ori sînt cazuri cînd clopotul, dintr-un motiv oarecare, se desprinde de tijă, plutește la suprafața băii de fontă, unde magneziul arde, iar modificarea nu se produce. Este de remarcat că metoda de introducere a magneziului în fonta lichidă cu ajutorul clopotelor dă rezultate foarte instabile în cazul unor cantități mici și mijlocii de fontă (0,1÷1 tonă) spre deosebire de cazul modificării unor cantități mai mari de fontă (peste trei tone) unde rezultatele sînt mai constante. În același timp, în marea majoritate a cazurilor din exploatare nu se poate lucra dintr-o dată cu cantități mari de fontă, deoarece, turnată în forme mici prin intermediul oalelor de 40—50 kg (oale de mînă), turnarea ar dura foarte mult, conducînd la pierderi mari de căldură și deci la micșorarea fluidității fontei și, în consecință, această metodă nu este adecvată producției de piese turnate în serie.

Pentru a înlătura de la început deficiențele , arătate mai sus, ale metodelor de tratare a fontei cu magneziu, s-a construit și s-a încercat în condiții de uzină o oală piriformă de tip convertizor, cu capacitatea de 500—600 kg , fără a folosi clopote (fig. 2).

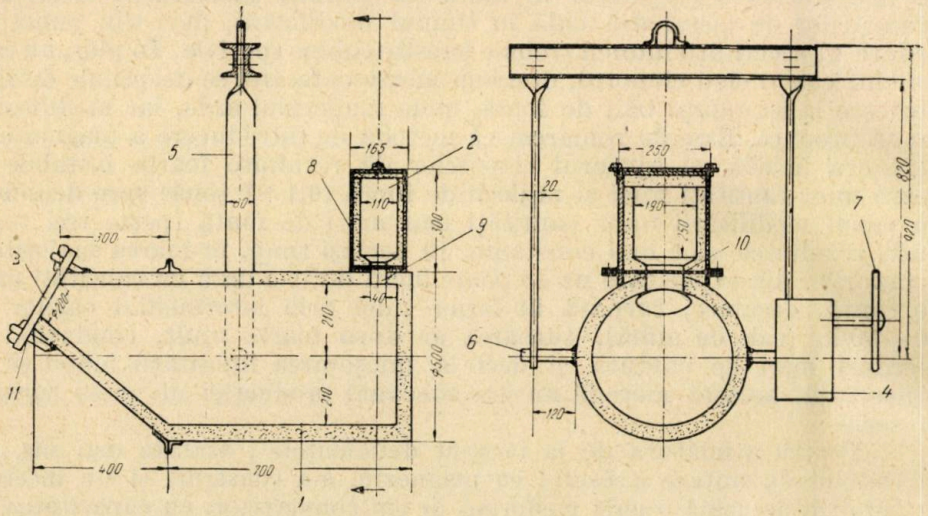
S-a ales această formă de oală, deoarece, spre deosebire de celelalte forme (oale deschise, oale de tip tambur etc.), se asigură mai ușor o închidere a orificiului oalei (diametrul acestuia fiind mult mai mic decît diametrul părții cilindrice) și în același timp se asigură o coloană de fontă lichidă deasupra nivelului de pătrundere a vaporilor de magneziu în fontă, care are o înălțime mai mare decît diametrul, creîndu-se astfel vaporilor de magneziu condiții mai bune de pătrundere și contact în fonta lichidă.

Studiul pe modele arată că vaporii de magneziu în acest caz pătrund și străbat coloana de fontă lichidă în direcția peretului opus, la baza oalei, antrenînd toată masa de fontă și creînd acesteia condiții de mișcare în vîrtej, condiții foarte prielnice pentru o asimilare mai bună a magneziului și, deci, pentru obținerea grafitului nodular.

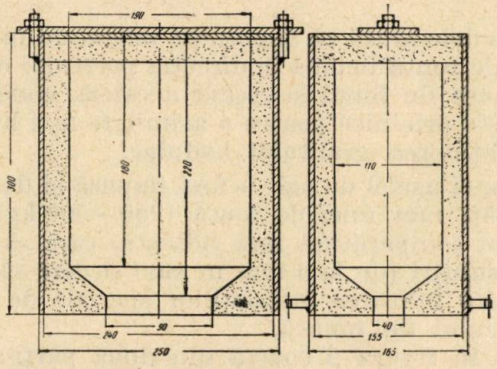
Executarea unei astfel de oale a fost impusă și de necesitatea modificării unor cantități mai mici de fontă (200—500 kg) și obținerii unei fonte modificate cu temperatură mai ridicată, care să permită turnarea pieselor cu pereți subțiri (de la 4 mm în sus) și care să implice cheltuieli cît mai scăzute, fără folosirea instalațiilor speciale de captare a gazelor și de izolare a locului de muncă.

Oala arătată în figura 2 constă din două părți : una cilindrică și una tronconică, basculareа ei făcîndu-se în jurul axei *6*, cu ajutorul volanului *7*, prin intermediul mecanismului de basculare *4*. Căptușeala oalei 1 se bate dintr-un amestec de nisip de Aghireș și argilă 20%.

Magneziul necesar modificării se încarcă în caseta *2*, al cărei miez *8*, se execută cu ajutorul unui model, dintr-un amestec de nisip de Văleni



a



b

Fig. 2.— Oală tip convertizor pentru modificarea fontei cu magneziu, fără folosirea clopotelor :

a) secțiuni prin oală ; *b*) secțiuni prin casetă.
1 – corpul oalei ; *2* – caseta ; *3* – capac ; *4* – mecanism de basculare ; *5* – dispozitiv de susținere ; *6* – axa de basculare ; *7* – volan ; *8* – miezul casetei ; *9* – crificiul de trecere ; *10* – tablă protectoare ; *11* – bordura capacului.

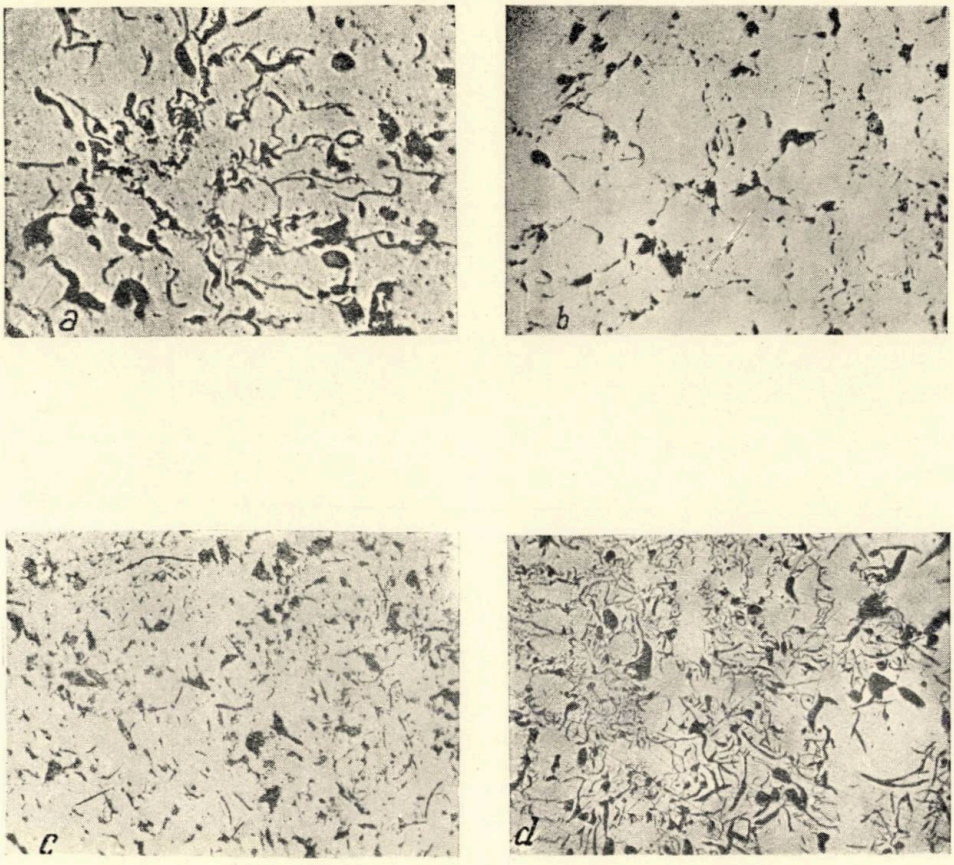


Fig. 3. — Variația formei grafitului în funcție de conținutul de magneziu:
a) 0,0028% Mg; *b*) 0,0046% Mg; *c*) 0,0085% Mg; *d*) 0,0164% Mg.

de Munte şi sticlă solubilă 5%, întărirea lui făcîndu-se prin suflare cu CO_2. După încărcarea cu magneziu, restul casetei se umple cu acelaşi amestec, întărirea făcîndu-se de asemenea cu CO_2, iar suprafaţa rămasă liberă se asigură cu o placă metalică prinsă în şuruburi de casetă. Înainte de a încărca caseta cu magneziu, orificiul de trecere *9* se astupă cu o tablă *10*, de 0,5—1 mm grosime; scopul tablei constă în a nu permite căderea bucăţilor mici de magneziu sau a ferosiliciului din casetă în timpul basculării oalei şi, în acelaşi timp, de a întîrzia reacţia magneziului cu fonta în timpul aducerii oalei în poziţie verticală. Asamblarea casetei cu oala se face simplu şi repede cu ajutorul a două pene.

Înainte de umplerea oalei cu metal lichid, aceasta se încălzeşte pînă la roşu cu ajutorul flăcării şi se montează caseta. Oala, în poziţie orizontală sau puţin înclinată, se umple cu fontă pînă la două treimi din capacitatea sa direct de la cubilou. Orificiul oalei se acoperă cu capacul *3*, căptuşit cu o foaie de asbest, fixarea lui făcîndu-se cu ajutorul a două pene (vezi fig. 2). Bordura *11* a capacului, căptuşită cu argilă, vine în contact strîns cu cămaşa tronconică a oalei. În felul acesta se creează o etanşeitate suficientă a oalei, vaporii de magneziu şi fumul de oxid de magneziu făcîndu-şi cu greu loc în afară. În cazul acesta modificarea se produce fără aruncări de fontă din oală. După aceea oala se întoarce în poziţie verticală. Fonta lichidă topeşte tabla *3*, intrînd în reacţie cu magneziul.

După golirea oalei, caseta se demontează, putîndu-se înlocui cu o altă casetă dinainte pregătită, procedîndu-se la o nouă modificare. Intervalul între două modificări durează, în funcţie de durata de turnare, între 15—20 minute.

Se ştie că scopul modificării fontei lichide cu magneziu — obţinerea în structură a grafitului nodular (din turnare sau recoacere) — este realizat atunci cînd conţinutul de magneziu din fontă (conţinutul asimilat) depăşeşte o limită inferioară, care variază în funcţie de compoziţia chimică şi viteza de răcire. În mod obişnuit, această limită variază între 0,03—0,05 % Mg.

În experienţe s-a căutat să se obţină un grad cît mai mare de asimilare a magneziului, în vederea diluării sale ulterioare cu fontă lichidă de la cubilou, netratată cu magneziu („proaspătă"), cu scopul de a ridica temperatura fontei deja modificată cu magneziu, care este mai scăzută.

Gradul de asimilare a magneziului de către fonta lichidă depinde de mulţi factori, care în practică sînt destul de greu de stăpînit. S-a constatat că singurul criteriu de apreciere a gradului de asimilare a magneziului şi deci a reuşitei procesului, îl constituie durata de reacţie. Pentru fiecare caz în parte există o durată optimă de reacţie, care în cazul nostru, pentru o cantitate de 350—400 kg fontă lichidă, variază între 2—3 minute. La o durată mai scurtă de reacţie (0,5—1 minut), viteza de evaporare a magneziului fiind mare, înseamnă că în unitatea de timp se formează cantităţi mari de vapori de magneziu, care sub tensiune mare pătrund concentrat în coloana de fontă, formînd canale preferenţiale. Prin aceasta, asimilarea magneziului se face în condiţii rele, grafitul obţinîndu-se nenodular (fig. 3). La durate mari de reacţii (4—5 min) se obţine o asimilare ceva mai bună

a magneziului (fig. 4), însă se formează o cantitate mare de zgură (desulfurarea este mai bună), iar fonta se răcește prea mult.

Așadar, în aceleași condiții de modificare, cu cît crește durata de evaporare a magneziului, cu atît se mărește gradul lui de asimilare de către fonta lichidă (fig. 4).

Pentru dirijarea corectă a procesului de evaporare a magneziului, trebuie păstrați, pe cît posibil, constanți factorii care influențează direct asupra duratei de evaporare. Dintre aceștia cei mai importanți sînt urmă-

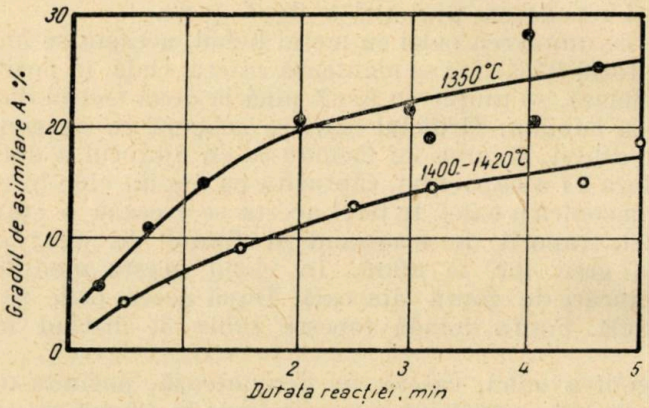


Fig. 4. — Influența duratei de reacție și a temperaturii asupra gradului de asimilare A a magneziului de către fontă.

torii : cantitatea de magneziu și felul cum este încărcat în casetă ; temperatura lui de preîncălzire ; temperatura fontei ; presiunea existentă în oală, deasupra nivelului de pătrundere a vaporilor de magneziu în fontă ; suprafața și forma secțiunii de pătrundere a fontei în caseta cu magneziu.

În cazul experiențelor efectuate, modificarea s-a făcut cu magneziu metalic, considerînd că este procedeul cel mai avantajos în cazul producției în cantități mari a fontei cu grafit nodular (în condiții de producție în serie a pieselor). Folosirea prealiajelor Mg-FeSi scumpește procedeul de modificare, randamentul fiind practic același sau chiar mai mic. Calculul arată că deși gradul de asimilare a magneziului în cazul modificării fontelor cu prealiaj de Mg-FeSi este mai mare, totuși pierderile de magneziu care au loc în decursul elaborării prealiajelor depășesc avantajul folosirii acestora.

Experiențele arată că magneziul trebuie introdus sub formă de bucăți. Folosirea calupurilor întregi de magneziu nu dă rezultate mulțumitoare, deoarece reacția are loc sacadat, cu presiuni specifice ale vaporilor de magneziu foarte mari, ceea ce micșorează gradul de asimilare a acestuia. S-a mers cu cantități de 0,5—0,8% Mg din greutatea fontei lichide.

Prin folosirea fero-siliciului durata de reacție poate fi sensibil influențată : cu cît cantitatea de ferosiliciu este mai mare, cu atît durata de reacție va fi și ea mai mare ; cu cît suprafața secțiunii orificiului de trecere este mai mare cu atît crește și viteza de reacție. S-a constatat

că forma dreptunghiulară a orificiului (raportul dintre lungime și lățime = 2,25÷2,75) conduce la reacții uniforme ca intensitate.

Temperatura fontei de cubilou, cuprinsă între 1 360—1 400° C, este suficientă pentru a asigura o fontă destul de fierbinte după modificare și reacții nu prea puternice.

În legătură cu presiunea din oală care se dezvoltă în timpul evaporării magneziului, se remarcă următoarele.

Din figura 5 se vede că cu cît temperatura fontei este mai ridicată, cu atît este mai mare și tensiunea vaporilor de magneziu. Pentru temperaturi de 1 350—1 400 ° C, obișnuite pentru fontele de cubilou, tensiunea vaporilor de magneziu la intrarea lor în fontă, ar fi de 6—8 atm. Această presiune inițială a vaporilor de magneziu variază în timp, deoarece o parte din ei se dizolvă în fonta lichidă, iar o altă parte intră în reacție cu oxigenul, azotul, sulful, carbonul și alte elemente din fontă. Pe de altă parte, ieșirii vaporilor de magneziu se opune presiunea ferostatică a coloanei de fontă lichidă. În aceste condiții, tensiunea inițială a vaporilor de magneziu se va micșora.

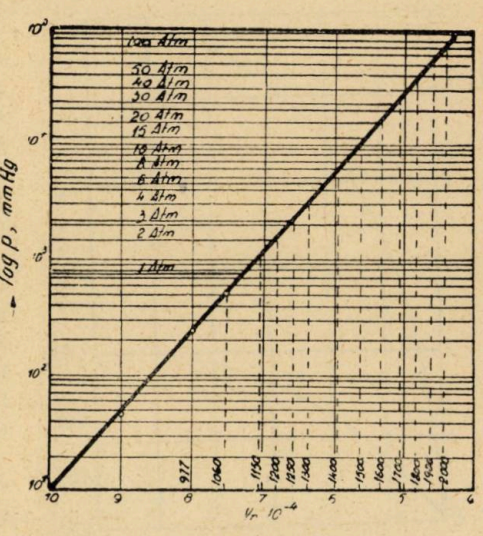


Fig. 5. — Influența temperaturii asupra tensiunii vaporilor de magneziu.

Dacă oala este deschisă, vaporii de magneziu străbătînd coloana de fontă lichidă și barbotînd-o (prin aceasta provocînd și aruncări de metal din oală) ajung la suprafața ei, unde ard, transformîndu-se în fum alb. În cazul cînd oala este închisă, pe măsură ce crește cantitatea de vapori de magneziu, se mărește și presiunea în spațiul de deasupra coloanei de fontă. Cînd capacul este bine fixat, poate fi asigurată, pentru o oarecare perioadă de timp, o închidere etanșă a oalei. În cazul acesta, presiunea maximă nu poate depăși pe acea corespunzătoare tensiunilor vaporilor de magneziu pentru temperatura dată (fig. 5), adică în cazul fontelor folosite cu temperatura în jurul de 1 350—1 380°C, presiunea vaporilor de magneziu nu poate depăși 6 atm.

Pe măsură ce crește presiunea din oală, crește și temperatura de fierbere a magneziului și, în consecință, se micșorează și tensiunea vaporilor lui (fig. 6), ceea ce duce la încetinirea reacției și la mărirea duratei de modificare. În cazul etanșării totale a oalei durata de reacție a variat între 1,5—5 minute, în funcție de cantitatea de magneziu.

Se poate presupune că în momentul cînd presiunea din interiorul oalei ar atinge 6 atm, reacția încetează de a mai avea loc. Aceasta se poate realiza practic variind cantitatea de magneziu și temperatura fontei, volumul oalei rămînînd constant. Prin aceasta magneziul se lichefiază,

ridicîndu-se la suprafața coloanei de fontă (datorită diferenței mari a greutății specifice a fontei și magneziului). Nu se știe precis dacă în condițiile de pătrundere a magneziului în stare lichidă, prin coloana de fontă, se ajunge sau nu la modificarea fontei. În general, nu se știe în ce direcție acționează micșorarea tensiunii de vapori : spre modificare sau nu, spre o asimilare mai bună a magneziului sau nu. Din acest punct de vedere trebuie privită și suprapresiunea în oală, creată prin introducerea de aer comprimat, azot, argon etc., fiind necesar să se stabilească rolul acesteia din punct de vedere al modificării. Se presupune că introducerea magneziului în fonta supusă la o presiune de gaz din exterior duce la înrăutățirea condițiilor de degazare și de îndepărtare a incluziunilor nemetalice din fontă, ceea ce poate cauza defecte în piesele turnate și deci micșora calitatea lor.

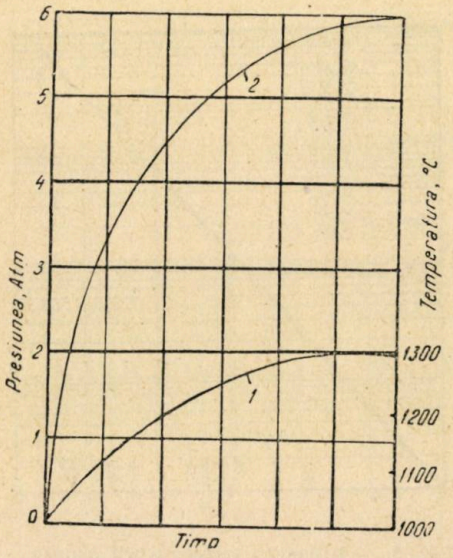


Fig. 6. — Reprezentarea schematică a creșterii presiunii (curba 2) și a temperaturii de fierbere a magneziului (curba 1) în timpul modificării fontei în oale închise.

Cunoscînd că presiunea maximă din oală în timpul reacției nu poate depăși valoarea corespunzătoare tensiunii vaporilor de magneziu pentru temperatura dată a fontei (practic maximum 6—7 atm), se poate face dimensionarea justă a oalei.

Încercările făcute au arătat că cu cît gradul de etanșare a oalei este mai mare, cu atît crește gradul de asimilare a magneziului. În concluzie, arătăm că oala de tip convertizor închisă la gură, este de construcție simplă și ieftină, ușor de manipulat, putînd fi executată în orice turnătorie cu mijloace proprii. Se căptușește ușor, se încălzește repede, fiind în același timp durabilă (căptușeala ținînd la 20—30 modificări fără reparații). Oala este ușor de transportat, potrivită și comodă pentru turnarea pieselor direct din oală ; pierderea de căldură prin radiație este mică. În aceeași oală se pot face modificări succesive, montarea casetei pregătită din timp și a capacului făcîndu-se repede. Zgura se îndepărtează fără greutate. Acest tip de oală poate fi recomandat și pentru cantități mai mari de fontă.

În timpul modificării fontei cu magneziu are loc o variație a compoziției chimice a fontei (tabela 2). Se vede că gradul de desulfurare este cu atît mai mare cu cît asimilarea magneziului este mai bună și cu cît conținutul inițial de sulf este mai mare. Conținutul de carbon se micșorează pînă la 6—10%, iar conținutul de siliciu în unele cazuri a crescut, datorită folosirii ferosiliciului în casetă.

În practică, gradul de asimilare a magneziului de către fonta lichidă este greu de stăpînit și aceasta mai ales din cauza temperaturii inconstante

Tabela 2

Nr. şarjei	Etapa	Compoziţia chimică*)						C + Si %	Gradul de asimilare A a Mg**)	Gradul de desulfurare ***) η
		C	Si	Mn	P	S	Mg			
15	1	3,28	3,05	0,40	0,17	0,14	—	6,33	15,35	91,0
	2	3,00	3,08	0,25	0,16	0,013	0,057	6,08		
	3	2,72	3,22	0,26	0,15	0,013	0,028	6,32		
16	1	3,19	2,90	0,40	0,17	0,14	—	6,09	24,15	91,0
	2	3,10	2,80	0,27	0,11	0,013	0,145	5,90		
	3	3,05	3,07	0,28	0,15	0,014	0,141	6,12		
17	1	3,10	2,80	0,40	0,16	0,100	—	5,90	18,18	88,0
	2	3,00	2,70	0,25	0,10	0,012	0,115	5,70		
	3	3,10	2,90	0,28	0,14	0,013	0,0708	6,00		
18	1	3,08	2,78	0,35	0,16	0,100	—	5,86	18,9	87,0
	2	3,02	2,70	0,20	0,12	0,013	0,124	5,72		
	3	3,16	3,00	0,35	0,13	0,013	0,0489	6,16		
19	1	3,22	2,62	0,35	0,16	0,110	—	5,84	18,77	88,0
	2	3,15	2,69	0,36	0,13	0,013	0,161			
	3	3,22	2,67	0,33	0,14	0,013	0,121			
20	1	3,13	2,50	0,39	0,15	0,110	—	5,63	18,17	88,0
	2	3,10	2,40	0,20	0,14	0,0130	0,115	5,50		
	3	3,18	2,80	0,25	0,14	0,0140	0,0933	5,98		
21	1	3,15	2,58	0,55	0,15	0,130	—	5,73	20,2	89,0
	2	3,12	—	—	—	0,013	0,114	—		
	3	3,16	2,62	0,32	0,14	0,014	0,0436	5,78		
22	1	3,10	2,5	0,52	0,21	0,13	—	5,60	20,4	89,0
	2	—	—	—	—	0,014	0,116	—		
	3	3,18	2,7	0,40	0,13	0,014	0,0616	5,88		
23	1	3,11	2,48	0,52	0,21	0,140	—	5,59	19,2	86,3
	2	—	—	—	—	0,013	0,116	—		
	3	3,02	2,80	0,42	0,16	0,0140	0,0160	5,82		
24	1	2,97	3,50	0,47	0,17	0,140	—	6,47	19,2	88,5
	2	2,95	3,20	0,28	0,15	0,013	0,1150	6,15		
	3	3,05	3,28	0,30	0,15	0,013	0,0134	6,33		
25	1	3,16	3,20	0,48	0,20	0,130	—	6,36	9,09	89,0
	2	3,12	3,00	0,28	0,16	0,0130	0,0170	6,12		
	3	3,16	3,08	0,30	0,15	0,014	0,0133	6,24		
26	1	2,94	3,47	0,45	0,16	0,110	—	6,41	0,85	0
	2	—	—	—	—	—	0,0069	6,41		
	3	2,98	3,35	0,42	0,16	0,120	0,00513	6,33		
27	1	2,93	2,65	0,54	0,21	0,13	—	5,58	18,5	89,0
	2	2,90	2,60	0,30	0,15	0,014	0,117	5,50		
	3	3,00	2,68	0,32	0,14	0,014	0,027	5,68		

*) Fontele elaborate în cubilou.

**) $A = \frac{(Mg) + 0{,}76\,(S_1 - S_2)}{[Mg]} \times 100\%$, unde (Mg) reprezintă conţinutul de magneziu în fontă, [Mg] cantitatea de magneziu introdusă, iar S_1 şi S_2 conţinutul de sulf în fontă înainte, respectiv după modificarea cu magneziu.

***) $\eta = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100\%$.

a fontei. Din acest motiv, pornind inițial de la o fontă cenușie de cubilou, poate fi obținută o gamă întreagă de fonte cu grafit nodular, albe, pestrițe și cenușii. De aceea la proiectarea tehnologiei de elaborare și turnare a acestei fonte cît și mai ales la proiectarea tehnologiei de formare trebuie să se țină seama de acest lucru, așa cum se va arăta mai jos.

După cum se știe, în urma modificării fontei cu magneziu, se formează o cantitate mare de zgură, foarte bogată în sulfuri de magneziu și de mangan datorită greutății specifice și a viscozității sale mari. De aceea s-a adăugat 0,5% sodă calcinată în oală înaintea modificării, prin aceasta zgura devenind sfărîmicioasă și ușor de tras afară din oală.

2. OBȚINEREA TEMPERATURII RIDICATE A FONTEI CU GRAFIT NODULAR

În vederea turnării pieselor cu pereți subțiri, așa cum sînt piesele turnate din fontă maleabilă, este necesar să se asigure o fluiditate mare a fontei, care depinde în primul rînd de temperatura de turnare.

Din experiențe a rezultat că în urma tratării fontei cu magneziu, temperatura fontei scade cu 50—100°C (în cazul oalelor deschise) și 30—50°C (în cazul oalelor închise). Această cădere de temperatură este cauzată de încălzirea, topirea și evaporarea magneziului, precum și de pierderile de căldură din timpul barbotării fontei. Din acest motiv, după obținerea în mod constant a fontei cu un conținut de magneziu suficient pentru asigurarea formei nodulare a grafitului (mai mare de 0,04—0,05%Mg), cea mai mare importanță o prezintă problema obținerii temperaturii ridicate a fontei tratate cu magneziu pentru a putea turna piese mici și cu pereți subțiri. Se poate considera de asemenea că și greutatea obținerii temperaturii ridicate a acestei fonte constituie o piedică însemnată în folosirea ei largă în industrie.

Considerăm că în condițiile existente, cînd temperatura fontei la evacuarea din cubilou, fără luarea de alte măsuri, nu depășește 1 380—1 400°C, singurul mijloc efectiv de mărire a temperaturii fontei tratate cu magneziu îl constituie diluarea, adică adaosul de fontă proaspătă de la cubilou. În urma diluării, temperatura a crescut cu 30—60° în funcție de cantitatea fontei adăogată. Astfel, modificarea cu magneziu a fontei se poate face și la temperaturi mai joase, cînd gradul de asimilare a magneziului este mai mare (fig. 4).

În afară de ridicarea temperaturii fontei, prin diluare se poate asigura și o variație a gradului de grafitizare, care crește cu atît mai mult cu cît cantitatea de fontă adăugată este mai mare. În felul acesta poate fi compensat și gradul de albire obținut inițial, prin modificarea cu magneziu și, în consecință, se mărește posibilitatea obținerii din turnare a diferitelor structuri.

Diluarea fontei tratate cu magneziu prin adăogare de fontă lichidă proaspătă de la cubilou constituie în esență un proces de modificare — și anume de modificare lichidă, prin care numărul centrelor de grafitizare precum și dimensiunile și forma separărilor de grafit se schimbă.

În figura 7 se arată variația conținutului de grafit în fontele cenușii inițiale, fontele tratate cu magneziu nediluate și diluate cu 20—50% fontă

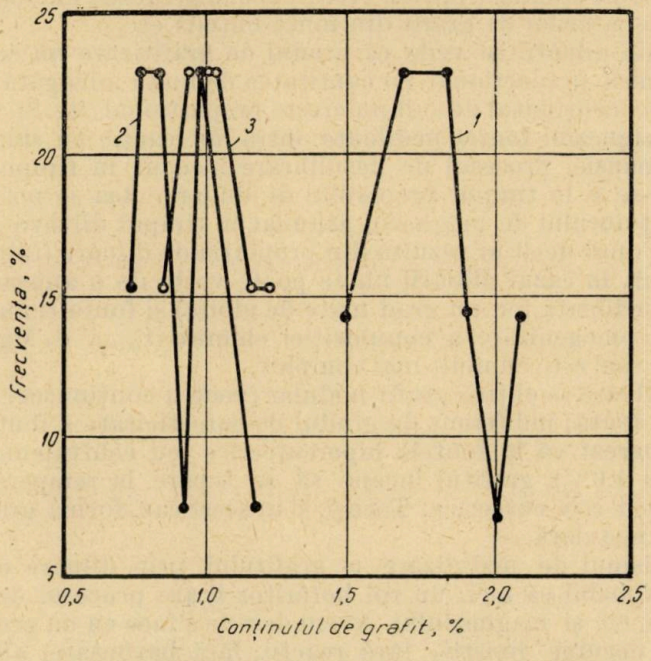


Fig. 7. — Variația conținutului de grafit la fontele inițiale (curba *1*), fontele tratate cu magneziu nediluate (curba *2*) și diluate (curba *3*).

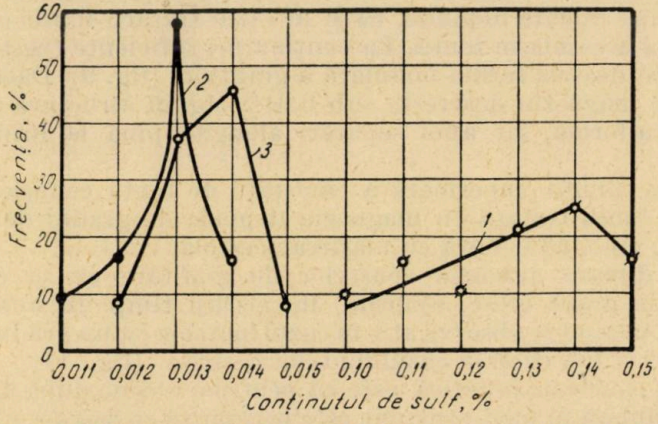


Fig. 8. — Variația conținutului de sulf la fontele cenușii inițiale (curba *1*), fontele tratate cu magneziu nediluate (curba *2*) și diluate (curba *3*).

netratată. Deși compoziția chimică este aproape identică pentru toate cele trei feluri de fontă (afară de conținutul de sulf, care variază ca în fig. 8), din punct de vedere al structurii, ele sînt cu totul diferite. De aici

se vede că prin modificare lichidă are loc un proces de grafitizare care nu este legat de creșterea sumei C + Si, reprezentînd un fenomen mai complex, care nu este bine studiat (ipoteza creării neomogenității microscopice a fontelor, rolul separărilor de grafit din fonta inițială etc.).

În cazul diluării se vede că gradul de grafitizare nu se mărește cu 20—50%, adică proporțional cu cantitatea de fontă adăogată (vezi fig. 7), după cum nici conținutul de sulf nu crește proporțional (fig. 8). Probabil că o parte din magneziul fontei nediluate intră în reacție cu sulful din fonta proaspătă cenușie, procesul de desulfurare început în timpul modificării continuîndu-se și în timpul procesului de diluare. Așa se poate explica și variația conținutului de magneziu asimilat în timpul diluării : el descrește cu mult mai mult decît ar rezulta din proporția de diluare (tabela 2).

Așa dar, în cazul diluării nu se poate vorbi de o amestecare simplă între fonta nediluată (cu un grad mare de albire) și fonta cenușie adăugată și nici de o omogenizare a compoziției chimice (C_{grafit} S, Mg). După cum se vede, procesul este cu mult mai complex.

Prin diluare se obține grafit nodular (pentru conținuturi suficiente de magneziu în fontă) indiferent de gradul de eutecticitate a fontei adăugate. Este de remarcat că la fontele hipereutectice (cu echivalentul în carbon mai mare de 4,6%), grafitul începe să se separe la temperaturi sensibil mai mari decît cele eutectice. Totuși, și în acest caz, forma grafitului după diluare este nodulară.

Mecanismul de nodulizare a grafitului prin diluare este încă necunoscut. Probabil că aici, un rol hotărîtor îl are procesul de difuzie atît a carbonului cît și magneziului. Avem deci de a face cu un proces de nodulizare care decurge liniștit, fără reacții, fără barbotare, absolut diferit ca aspect de cel inițial, cînd s-a introdus magneziul.

În legătură cu aceasta trebuie remarcat faptul că forma finală a grafitului după diluare depinde, ca și în cazul tratării fontei cu magneziu, de conținutul acestuia în fontă. La conținuturi suficiente (peste 0,04%Mg) se obține întotdeauna forma nodulară a grafitului (fig. 9). Dacă conținutul remanent de magneziu descrește sub 0,04% Mg, în structură apar nodule neregulate ca formă, iar apoi separări alungite pînă la forma lamelară (fig. 10).

Așadar, limita superioară a cantității de fontă cenușie ce poate fi adăugată la fonta tratată cu magneziu depinde de gradul de asimilare a magneziului, crescînd o dată cu mărirea acestuia.

După diluare numărul centrelor de grafitare cît și dimensiunile separărilor de grafit cresc, apărînd în același timp un număr mare de centre mici. Aceasta se observă atît în cazul fontelor cu un grad mare de grafitizare (fig. 9 și 10), cît și în cazul fontelor pestrițe (fig. 11).

De aici concluzia practică este că pentru a obține după diluare grafit de formă nodulară în mod constant este necesar să se asigure un grad mare de asimilare a magneziului de către fontă, ceea ce se poate face prin mărirea cantității de magneziu introdusă, micșorarea temperaturii fontei sau mărirea presiunii din oală.

Prin diluare, variația elementelor (siliciu, mangan, fosfor și carbon) este foarte mică (tabela 2).

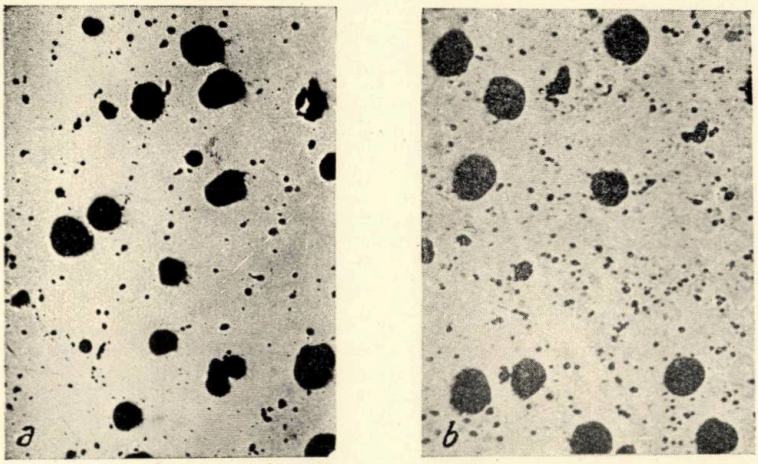


Fig. 9. — **Forma grafitului în fontele tratate cu magneziu** (× 160, neatacat):
a) înainte de diluare; *b*) după diluare.

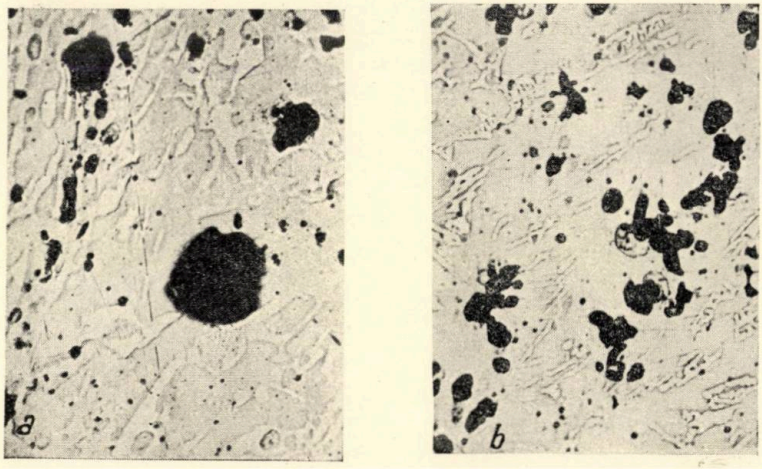


Fig. 10. — **Forma grafitului în fontele cu conținut scăzut de magneziu** (× 160, neatacat):
a) înainte de diluare; *b*) după diluare

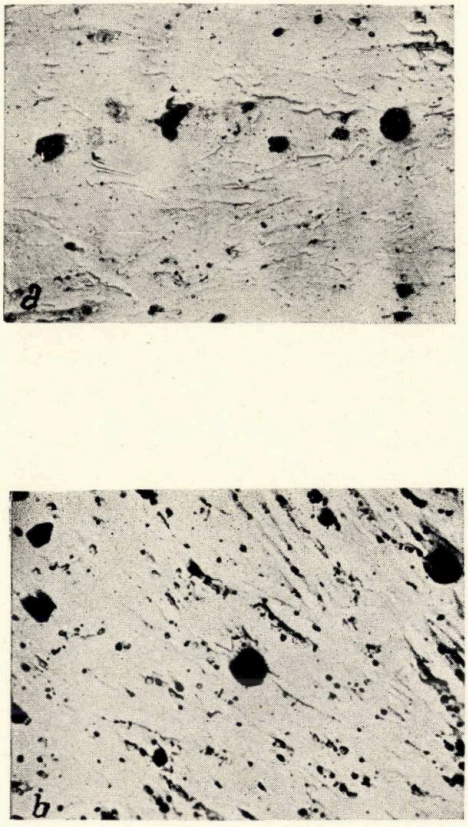


Fig. 11. — Numărul și forma separărilor de grafit în fontele pestrițe (× 160, neatacat) :
a) înainte de diluare ; *b*) după diluare.

Menținerea în oală atît a fontei nediluate, cît și a celei diluate, duce la demodificare, datorită micșorării conținutului de magneziu. Cu toate acestea, în limite de 15—25 minute, aceasta nu se observă în mod practic, așa că turnarea pieselor se poate face fără grabă. Posibilitatea diluării fontei modificate cu fontă cenușie de la cubilou prezintă o mare importanță practică, mai ales în cazul turnării pieselor cu pereți subțiri, cum este în cazul înlocuirii fontei maleabile.

Obținerea grafitului de formă nodulară în toată masa metalică prin metoda diluării fontei modificate prezintă și o importanță teoretică, întrevăzîndu-se posibilitatea modificării fontei cu elemente care să nu se evapore în timpul introducerii lor în fonta lichidă. Această problemă necesită în continuare un studiu amănunțit. Menționăm că prin metoda diluării fontei tratate cu magneziu se toarnă deja piese mari și mici, folosind 20—50% fontă adăugată.

3. OBȚINEREA PIESELOR TURNATE DE CALITATE BUNĂ

În vederea înlocuirii totale a fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular, este necesar să se cunoască proprietățile de turnare ale acestor fonte pentru a vedea comparativ care sînt avantajele și dezavantajele lor ca materiale de turnare, față de fonta maleabilă.

Avînd în vedere posibilitatea obținerii fontei tratate cu magneziu cu structură albă, pestriță și cenușie, trebuie să se țină seama de proprietățile de turnare ale acestor fonte sub toate aspectele lor structurale. În practică, la turnarea pieselor cu pereți subțiri, se obțin în cele mai multe cazuri structuri albe și pestrițe, iar în secțiunile ceva mai groase — structuri pestrițe și cenușii. De altfel aceasta este o caracteristică importantă a fontei tratate cu magneziu și anume de a fi structural neomogenă în secțiuni cu grosimi diferite.

Cercetările arată (tabela 3 și fig. 12) că fonta cu magneziu nediluată și cea diluată prezintă o fluiditate cu mult mai mare decît fonta maleabilă și egală cu a fonei cenușii turnată în aceleași condiții de temperatură. De aici concluzia că pentru a turna piese subțiri din fontă cu grafit nodular nu sînt necesare temperaturi ridicate de turnare ca în cazul fontei maleabile. Aceasta se explică în primul rînd, prin diferența în echivalentul de carbon ale acelor două fonte (fig. 13). La același grad de supraîncălzire, temperatura de turnare a fontei cu grafit nodular poate fi cu cel puțin 80—100° mai mic. În realitate însă, chiar în aceleași condiții de supraîncălzire, fluiditatea fontei tratate cu magneziu este mai mare decît a fontei maleabile, ceea ce se explică prin mecanismul de solidificare, care la rîndul său depinde de intervalul de temperatură în care are loc acest proces (formarea dendritelor, iar în legătură cu aceasta mecanismul de curgere a metalului).

Aceasta se vede și din figura 12, unde fontele albe turnate la temperaturi de peste 1 420°C, avînd un grad de supraîncălzire superior celor tratate cu magneziu turnate la 1 300°C, prezintă totuși o fluiditate mai mică.

Experiența arată că pentru turnarea pieselor din fonte tratate cu magneziu în locul fontei maleabile, temperatura de turnare nu trebuie să fie mai mică de 1 280°C.

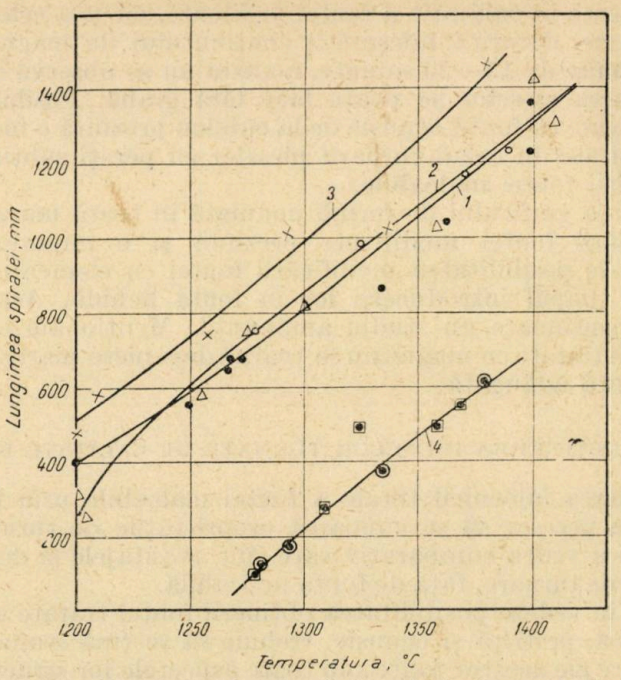


Fig. 12. — Fluiditatea fontelor în funcție de temperatură:
1 — fonte cenușii (0,05—0,15% P) (●); *2* — fonte cu grafit nodular nediluate (0,05—0,12% P) (Δ) și diluate (o); *3* — fonte cu grafit nodular (0,12—0,20% P) (×); *4* — fonte albe, maleabile (⊡) și tratate cu magneziu (⊛).

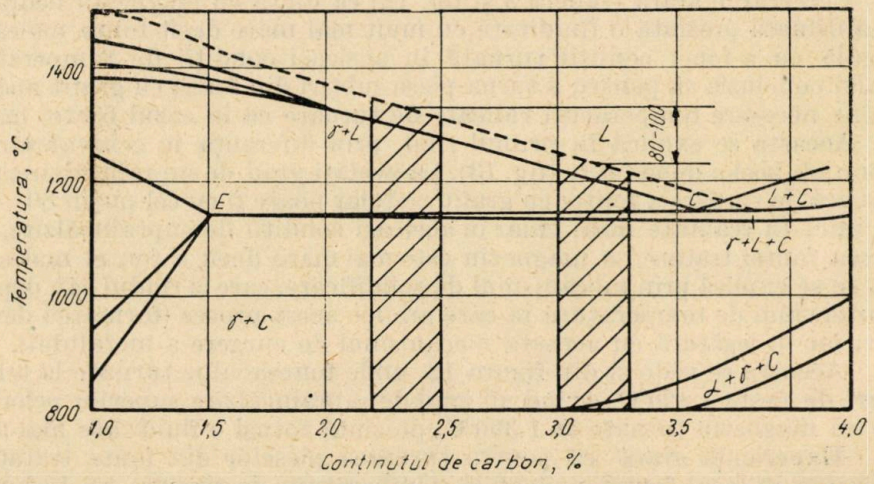


Fig. 13. — Variația temperaturii și intervalului de solidificare pentru fontele albe și cenușii (linia punctată reprezintă lichidus-ul pentru fontele cu 1,5% Si).

Din figura 12 se vede că fluiditatea fontelor tratate cu magneziu, indiferent de structura obținută prin solidificare (albă sau cenușie), este practic aceeași, ca a fontelor cenușii inițiale. Numai în cazul temperaturilor

Tabela 3

Nr.	Compoziția chimică, %						C + 1/3(Si+P), %	Temperatura de turnare, °C	Fluiditatea, mm
	C	Si	Mn	P	S	Mg			
					Fonte cenușii				
1	3,20	2,76	0,81	0,065	0,017	—	4,48	1 335	850
2	3,30	2,52	0,58	0,078	0,030	—	4,17	1 285	680
3	3,84	2,80	0,65	0,080	0,033	—	4,80	1 250	550
4	3,60	3,44	0,84	0,085	0,035	—	4,77	1 280	570
5	3,64	2,60	0,50	0,089	0,100	—	4,58	1 280	740
6	3,68	2,50	0,56	0,100	0,120	—	4,55	1 360	1 040
7	3,44	2,61	0,62	0,115	0,132	—	4,35	1 400	1 230
8	3,52	2,35	0,51	0,220	0,038	—	4,37	1 190	315
9	3,37	2,96	0,51	0,190	0,030	—	4,42	1 400	1 360
					Fonte tratate cu magneziu				
10	3,50	2,70	0,82	0,063	0,011	0,040	4,45	1 255	600
11	3,28	2,80	0,43	0,068	0,014	0,080	4,23	1 275	750
12	3,12	3,08	0,63	0,089	0,020	0,032	4,06	1 360	1 050
13	3,30	2,90	0,58	0,095	0,007	0,030	4,26	1 300	820
14	3,20	3,30	0,60	0,100	0,010	0,043	4,32	1 200	400
15	3,30	3,42	0,51	0,113	0,012	0,039	4,47	1 400	1 450
16	2,95	3,41	0,71	0,121	0,011	0,051	4,13	1 260	750
17	3,15	3,10	0,67	0,145	0,011	0,052	4,23	1 240	740
18	3,25	2,95	0,40	0,150	0,017	0,060	4,18	1 340	1 020
19	3,17	3,20	—	0,200	0,008	0,048	4,30	1 190	490
20	3,20	3,11	0,54	0,207	0,009	0,058	4,31	1 210	585
21	3,16	3,18	0,51	0,220	0,014	0,048	4,29	1 380	1 470
22	3,20	3,15	0,55	0,220	0,013	0,074	4,32	1 290	1 110

joase de turnare (sub 1 250°C) fluiditatea fontei tratată cu magneziu, care după solidificare are o structură albă, este mai mică decît a fontelor cenușii. Fontele albe tratate sau nu cu magneziu au practic aceeași fluiditate (fig. 12) [1].

De aici rezultă concluzia practică importantă, că indiferent de gradul de albire a fontei după solidificare (deci indiferent de gradul de asimilare a magneziului și durata de reacție), fluiditatea fontei tratate cu magneziu, pentru aceleași temperaturi și viteză de turnare, este aceeași. Aceasta se explică probabil prin faptul că, în stare lichidă, în aceleași condiții de compoziție chimică, fontele tratate cu magneziu prezintă proprietăți fizice asemănătoare : conductivitatea termică, conținutul specific de căldură, viscozitatea, deși tensiunea superficială este diferită.

Rolul cel mai important îl joacă căldura de cristalizare, care determină în primul rînd fluiditatea fontei. Din analizarea caracterului curbelor de răcire în domeniul lor eutectic reise că cu cît gradul de albire a fontelor cu grafit nodular este mai mare, cu atît palierul eutectic este mai înclinat (fig. 14), și, deci, căldura de cristalizare este mai mică [2].

Așadar, la fontele maleabile, care se solidifică într-un interval de temperatură mai mare decît fontele tratate cu magneziu cu compoziția

chimică aproape eutectică, pentru obținerea aceleiași fluidități, este necesară o supraîncălzire mai mare decît la ultimele.

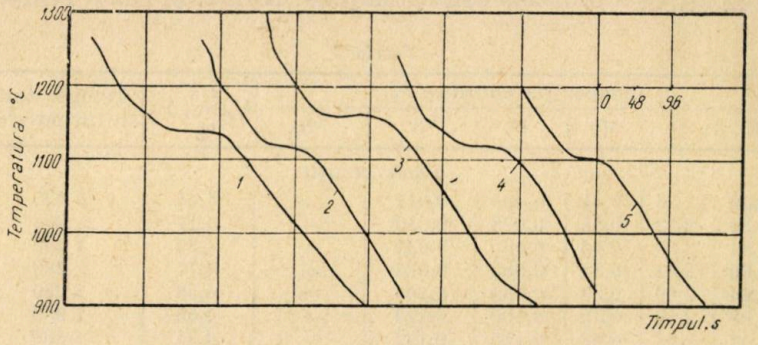


Fig. 14. — Forma curbelor de răcire în domeniul lor eutectic în funcție de gradul de grafitizare:

1 și *3* — fonte cenușii cu echivalentul în carbon 3,86 și 5,13%; *2* și *4* — fonte cu grafit nodular cu echivalentul în carbon 3,96 și 5,09%; *5* — fontă albă.

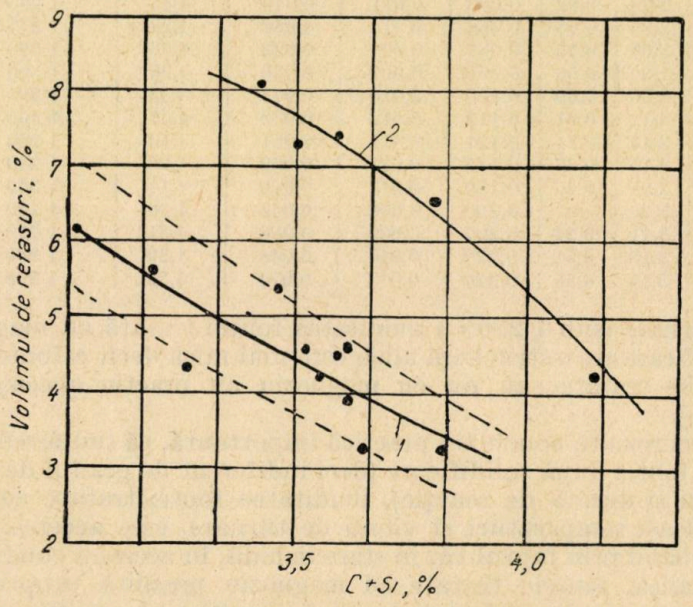


Fig. 15. — Influența sumei C + Si asupra volumului de retasuri la fontele albe:

1 — temperatura de turnare 1 450°C; *2* — temperatura de turnare 1 380—1 400°C.

Pe baza datelor de mai sus se poate conchide că pentru calculul rețelei de alimentare a pieselor pot fi folosite aceleași principii ca și în cazul fontelor cenușii, ținînd cont de temperatura de turnare.

Într-adevăr, prin turnarea diferitelor piese cu secțiuni variate din fontă tratată cu magneziu, cu diferite structuri după solidificare, s-a constatat

că poate fi folosită una şi aceeaşi reţea de turnare ca şi în cazul fontelor cenuşii. Totuşi, pentru o mai bună alimentare a pieselor, avînd în vedere tendinţa lor mai mare de a forma retasuri decît la fontele cenuşii, se recomandă să se facă calculul reţelei de turnare analog ca la fonta maleabilă.

Dacă din punct de vedere al umplerii formelor, fonta tratată cu magneziu (albă, pestriţă, sau cenuşie), nu se deosebeşte practic de fonta cenuşie obişnuită, prezentînd din acest punct de vedere un mare avantaj faţă de fonta maleabilă, nu la fel stau lucrurile în ceea ce priveşte problema obţinerii pieselor sănătoase fără retasuri (concentrate sau dispersate), deci a pieselor compacte. Întrucît volumul de retasuri şi repartizarea lor depind în primul rînd de modul de solidificare a fontei, o influenţă hotărîtoare o are în acest caz structura fontei.

La fontele maleabile, volumul de retasuri scade o dată cu creşterea sumei C + Si, cu atît mai mult, cu cît temperatura de turnare este mai mare (fig. 15), ceea ce se explică în cazul experienţelor folosite prin variaţia bruscă a gradului de grafitizare.

Tabela 4

Nr.	Compoziţia chimică, %						C + Si %	γ g/cm³	Volumul de retasuri, %	Observaţii
	C	Si	Mn	P	S	Mg				
1	2,06	1,21	0,21	0,12	0,041	—	3,27	7,72	4,43	
2	2,05	1,50	0,27	0,13	0,038	—	3,55	7,62	4,25	
3	2,18	1,33	0,27	0,10	0,035	—	3,51	7,70	7,3	
4	2,22	1,59	0,27	0,12	0,032	—	3,81	7,61	6,6	
5	2,18	1,80	0,29	0,10	0,034	—	3,98	7,62	4,25	fonte albe elaborate în cuptorul rotativ;
6	2,29	1,31	0,18	0,13	0,040	—	3,60	7,63	3,913	C_{grafit} maximum
7	2,40	1,21	0,26	0,11	0,040	—	3,61	7,58	3,181	0,40%
8	2,45	1,37	0,18	0,14	0,031	—	3,82	7,35	4,550	
9	2,43	0,99	0,25	0,12	0,028	—	3,42	7,69	8,55	
10	2,42	1,04	0,24	0,11	0,037	—	3,46	7,74	5,4	
11	2,48	1,05	0,23	0,12	0,031	—	3,53	7,63	4,6	
12	2,45	1,20	0,31	0,12	0,027	—	3,63	7,23	3,27	
13	2,53	1,10	0,28	0,11	0,031	—	3,63	7,62	4,61	
14	2,45	1,56	0,19	0,11	0,021	0,0275	4,01	7,610	5,83	fonte albe tratate cu magneziu
15	2,43	1,68	0,24	0,10	0,014	0,0288	4,11	6,965	6,510	
16	2,56	1,32	0,29	0,11	0,008	0,045	3,88	7,64	4,96	
17	2,25	1,30	0,32	0,12	0,009	0,058	3,58	7,70	5,20	
										fonte cenuşii tratate cu magneziu
18	3,16	2,63	0,60	0,21	0,020	0,0616	5,79	6,86	7,65	C_{grafit} = 0,40%
19	3,00	2,70	0,54	0,18	0,024	0,0594	5,70	7,059	9,82	C_{grafit} = 1,87%
20	3,15	2,63	—	0,06	—	0,040	5,78	7,10	10,30	C_{grafit} = 2,33%
21	3,44	2,62	0,57	0,06	0,007	0,032	6,06	7,12	6,05	C_{grafit} = 2,70%
22	3,04	2,92	—	0,17	0,110	—	5,96	6,78	2,808	fontă cenuşie
23	3,00	2,96	—	—	0,120	—	5,96	6,86	1,903	fontă cenuşie

Determinările făcute (tabela 4) arată că fontele albe, tratate sau nu cu magneziu, indiferent de compoziția chimică, prezintă aproximativ același volum de retasuri. Cu alte cuvinte, în cazul cînd gradul de grafitizare a fontei nu variază, influența sumei C + Si asupra volumului de retasuri este neînsemnată.

Fontele tratate cu magneziu cu structura ferito-perlitică, și grafitul nodular, au, în aceleași condiții de compoziție chimică, un volum de retasuri cu 30—80% mai mare. Aceasta se observă bine mai ales în cazul diluării fontei tratate cu magneziu și a modificării ei cu aluminiu sau ferosiliciu, cînd se pot obține grade diferite de albire (tabela 5).

Tabela 5

Nr. șarjei	Element %	Etape					Compoziția chimică, %*)				
		inițial	După tratare cu Mg	După diluare	Modificări cu FeSi		C	Si	Mn	P	S
					0,3%	1%					
1	Retasuri **)	2,24	6,83	5,12	—	—	3,35	1,80	0,54	0,10	0,007
	C_{grafit}	2,52	1,08	1,25	—	—	fonte pestriță				
	Mg	—	0,09	0,05	—	—					
2	Retasuri	2,56	10,0	8,80	7,90	6,35	3,36	2,96	0,62	0,12	0,009
	C_{grafit}	2,34	1,50	1,77	—	2,05	fonte cenușii				
	Mg	—	0,06	0,045	0,040	0,041					

*) Șarjele elaborate în cuptorul de inducție.
**) Temperatura de turnare a probelor conice [4] a fost de 1 280—1 300°C.

Așadar, deși echivalentul în carbon nu se schimbă, totuși în urma variației conținutului de grafit și deci a structurii masei metalice de bază, valoarea volumului de retasuri se schimbă în limite foarte mari. Același lucru se observă în cazul variației conținutului de siliciu și deci a variației conținutului de grafit (fig. 16).

Din tabela 4 și figura 16 se vede că există o deosebire esențială între fontele cenușii și fontele cu grafit nodular din punctul de vedere al formării retasurii. Aparent acest lucru vine în contradicție cu practica tehnologiei de formare și părerile stabilite în turnătorie. Se știe că cu cît gradul de grafitizare crește, cu atît scade tendința de formare a retasurilor. Așa se explică, de exemplu, de ce piesele turnate din fontă cenușie necesită o alimentare mai puțin importantă decît la fontele albe și la oțel, de ce prin modificarea fontei cenușii cu ferosiliciu, silico-calciu sau aluminiu, piesele turnate se obțin mai compacte etc. În cazul fontei cu grafit nodular, dimpotrivă, cu creșterea gradului de grafitizare (pînă la o limită, fig. 16), crește și volumul de retasuri. Acest fenomen este în curs de studiu, în prezent existînd mai multe ipoteze [3].

Lucrul acesta a fost confirmat pe deplin de experiențe. Reperele, turnate în aceleași condiții din fontă maleabilă și fontă tratată cu magneziu cu structura albă și cenușie, au arătat că la fontele albe rupturile sînt compacte, în timp ce la fontele pestriță (aproape cenușii) se observă la nodul termic goluri de retasură.

Aşadar, pentru structuri perlito-feritice ale fontei cu grafit nodular, tehnologia de formare a pieselor, folosită la fonta maleabilă nu mai corespunde, întrucît nu asigură o alimentare suficientă a pieselor turnate.

Pentru determinarea consumului de metal lichid, în vederea alimentării piesei turnate, s-a folosit metoda arătată în figura 17 [5]. Cantitatea

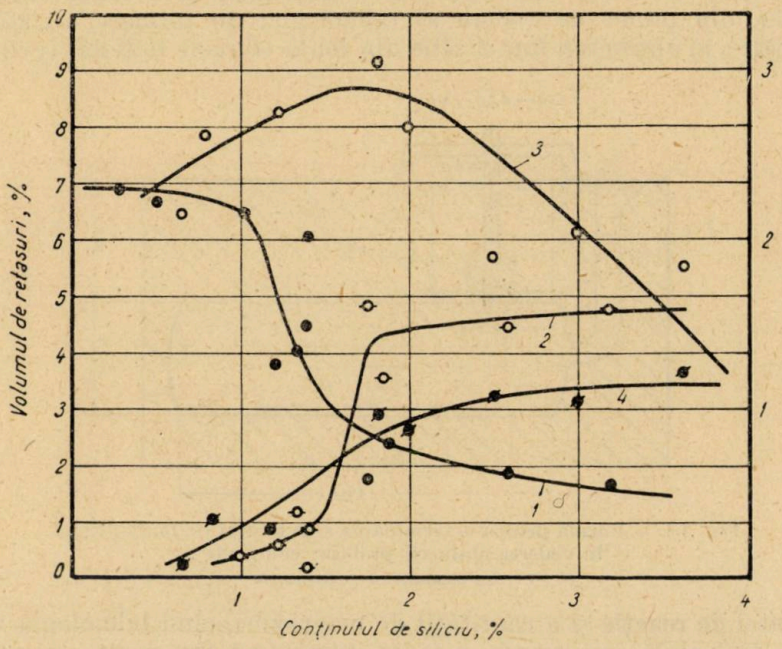


Fig. 16. — Influenţa conţinutului de siliciu asupra volumului de retasuri: *1* — fonte cenuşii; *2* — conţinutul de grafit al fontelor cenuşii; *3* — fonte tratate cu magneziu (0,045—0,078% Mg); *4* — conţinutul de grafit al fontelor tratate cu magneziu.

Tabela 6

Nr.	Compoziţia chimică, %							Consum de metal lichid, %	Observaţii
	C	C_{grafit}	Si	Mn	P	S	Mg		
1	3,18	2,64	2,80	0,42	0,21	0,12	—	3,05	Fontă cenuşie elaborată în cubilou
2	3,11	1,97	2,82	0,40	0,17	0,013	0,065	10,15	Fontă cu grafit nodular elaborată în cubilou
3	2,53	0,77	1,36	0,28	0,09	0,029	—	7,23	Fontă albă elaborată în cuptorul de inducţie
4	2,62	0,15	1,20	0,35	0,11	0,007	0,053	7,41	Fontă albă tratată cu Mg elaborată în cuptorul de inducţie

de fontă consumată pentru compensarea contracției în piesa arătată a variat în funcție de structură (tabela 6), ceea ce confirmă datele obținute prin determinarea volumului de retasuri. Se vede că pentru a obține o compactitate omogenă a piesei turnate, trebuie variată cantitatea de fontă destinată alimentării, în funcție de structura fontei.

Așadar, în cazul înlocuirii fontei maleabile prin fonta tratată cu magneziu, din punct de vedere al tehnologiei de formare, există două posibilități : 1) obținerea fontei albe din fontă cenușie inițială (prin mări-

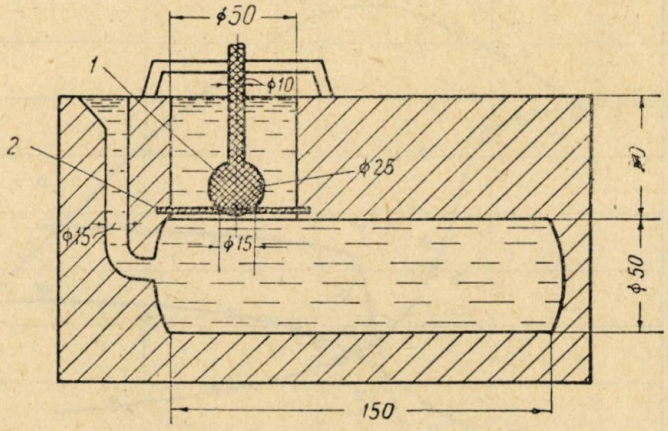


Fig. 17. — Formă pentru determinarea consumului de fontă lichidă în vederea obținerii probelor compacte :
1 — dop de grafit ; *2* — diafragmă.

rea duratei de reacție și a cantității de magneziu), cînd tehnologia folosită la fonta maleabilă corespunde și fontei tratate cu magneziu, cu structura albă ; 2) obținerea fontei cenușii cu grafit nodular din turnare și mărirea consumului de metal lichid, pentru alimentare, adică mărirea dimensiunilor maselotelor.

Importanța acestor rezultate constă în faptul că posibilitatea practică de înlocuire a fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular, care ar înlătura în cea mai mare parte orice fel de tratament termic, este îngrădită de folosirea unor maselote mai mari și deci a unui consum mai ridicat de metal la tona de piese bune. În cazul fontei albe tratate cu magneziu, unde poate fi păstrată aceeași tehnologie ca la fonta maleabilă, este necesar un regim mai lung de recoacere decît în cazul precedent.

Totuși, posibilitatea de a obține în mod constant fontă tratată cu magneziu cu structura albă (cu conținut de magneziu ridicat în urma unei reacții suficiente de modificare) nu este destul de asigurată, dat fiind numărul mare de factori care influențează gradul de asimilare a magneziului de către fonta lichidă, gradul de rafinare a acesteia precum și condițiile de solidificare. În plus, metoda ultimă presupune un consum mai ridicat de magneziu. Din acest motiv, în vederea obținerii în orice condiții de structură a unor piese turnate compacte, calculul maselotei trebuie să se facă pornind de la valoarea maximă a volumului de retasuri, cores-

punzător fontei tratate cu magneziu cu structura perlito-feritică. Desigur că în acest caz maselotele vor fi supradimensionate la turnarea fontelor albe.

Calculul maselotelor laterale, pentru cazul turnării pieselor din fontă cu grafit nodular, se face pornind de la valorile corespunzătoare fontelor maleabile, majorîndu-le cu 10—15% (vezi tabela 6), adică în funcție de diametrul nodului termic, conform diagramelor existente în literatură [6].

Este de remarcat că dimensiunile majorate ale maselotelor, conform tehnologiei practicate la unele uzine în cazul folosirii fontelor brute indigene în încărcătura fontei (de Hunedoara și de Vlăhița), din cauza influenței lor negative asupra compactității pieselor turnate, corespund pe deplin și în cazul turnării fontei cu grafit nodular.

Studiul contracției liniare libere arată (tabela 7) că fonta albă prezintă o contracție anteperlitică ceva mai mare decît fonta tratată cu magneziu, cu structură albă, și de 3—4 ori mai mare decît fonta cu grafit nodular cenușie.

Tabela 7 *)

Nr. șarjei	Compoziție chimică, %							Dilatare inițială, %	Contracție anteperlitică, %	Dilatare perlitică, %	Observații
	C_{grafit}	C_{total}	Si	Mn	P	S	Mg				
1	urme	2,29	1,31	0,18	0,13	—	—	0	1,220	0,015	Elaborate în cuptor rotativ
2	urme	2,40	1,21	0,26	0,11	0,040	—	0	1,130	0	
3	urme	2,42	1,19	0,20	0,15	0,031	—	0,005	1,120	0	
4	urme	2,45	1,37	0,18	0,14	—	—	0,035	1,195	0	
5	urme	2,38	1,56	0,18	0,10	0,009	0,045	0	1,150	0	
6	urme	2,27	1,30	0,29	0,13	0,007	0,058	0	1,210	0	
7	1,39	3,23	2,51	0,40	0,14	0,008	0,097	0,050	0,900	0	Elaborate în cuptor de inducție
8	1,15	3,46	2,01	0,61	0,11	0,006	0,783	0,015	0,875	0	
9	0,58	3,04	2,24	0,55	0,12	0,008	0,063	0,010	0,968	0	
10	2,04	3,30	3,01	0,64	0,09	0,009	0,051	0,540	0,432	0,020	Diluare cu 15% fontă cenușie
	2,21	3,30	3,01	0,64	0,09	0,010	0,042	0,418	0,500	0,064	
11	2,40	3,25	3,45	0,81	0,065	0,011	0,040	0,450	0,450	0,020	Diluare cu 10% fontă cenușie
	2,59	3,25	3,45	0,81	0,065	0,011	0,031	0,328	0,560	0,080	

*) Contracția liniară liberă s-a determinat prin metoda descrisă în [4].

Diluarea fontei tratate cu magneziu duce la micșorarea contracției anteperlitice și la mărirea dilatării inițiale datorită creșterii gradului de grafitizare (vezi tabela 7).

Cunoscînd contracția liniară liberă a fontei tratate cu magneziu, se recomandă să se facă calculul adaosului de contracție luînd ca bază cifra 1—1,2%. Această cifră este prea mare pentru cazul fontelor cenușii cu grafit nodular (se mărește adaosul de prelucrare), însă este acoperitoare pentru cazul obținerii din turnare a structurii pestrițe și albe.

Se știe că fontele albe au o tendință mare de formare a tensiunilor interne și de aici, de a forma crăpături la cald și la rece. Din acest motiv se dă o atenție deosebită construcției pieselor turnate din fontă maleabilă.

Tabela 8 *)

Nr.	Compoziția chimică, %						Tensiuni în bare groase kgf/mm²	Tensiuni în bare subțiri kgf/mm²	Structura
	C	Si	Mn	P	S	Mg			
1	3,20	2,58	0,84	0,11	0,036	—	1,02	11,8	perlitică, grafit lamelar
2	3,48	3,15	0,66	0,13	0,025	—	0,8	7,6	ferito-perlitică, grafit lamelar
3	3,12	2,800	0,82	0,063	0,010	0,040	8,7	22,5	perlitică, grafit nodular
4	3,04	2,79	0,78	0,055	0,007	0,092	27,1	83,0	perlito-cementitică C_{grafit} 0,40%
5	2,53	1,30	0,27	0,11	0,026	—	—	—	probele au crăpat încă în
6	2,26	1,39	0,29	0,13	0,031	—	—	—	formă

*) Tensiunile interne s-au determinat prin metoda rețelei cu trei bare.

Determinările arată (tabela 8) că fontele albe tratate cu magneziu prezintă tensiuni interne mai mici decît fontele maleabile, deși structura este de asemenea albă. Aceasta se explică prin influența conținutului de carbon și siliciu care, la același grad de grafitizare a fontei, micșorează întrucîtva contracția anteperlitică (vezi tabela 7) și micșorează modulul de elasticitate a fontei.

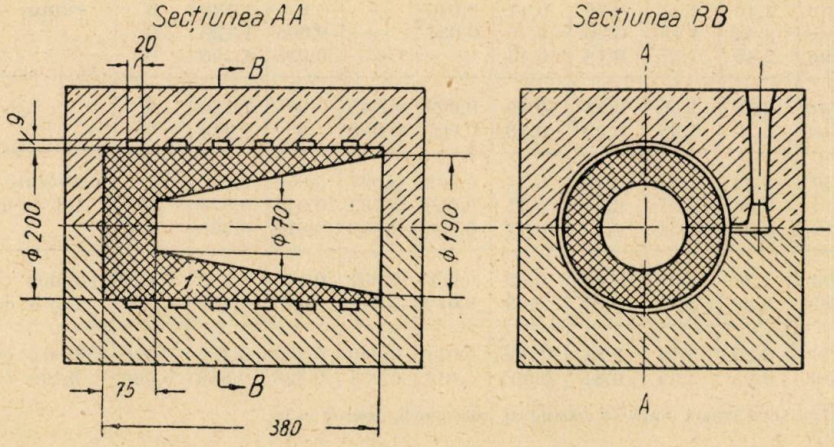


Fig. 18. — Formă pentru determinarea tendinței de formare a crăpăturilor la cald.

Fontele cenușii cu grafit nodular, în aceleași condiții de turnare, prezintă tensiuni cu mult mai mici decît fontele albe.

S-a determinat tendința de formare a crăpăturilor la cald și la rece, folosind metoda arătată în figura 18. Această tendință s-a apreciat după numărul inelelor crăpate. Miezul *1* s-a confecționat dintr-un amestec de nisip de Aghireș cu fracția de bază 0,06—0,2 = 89,8, sticlă solubilă în

proporție de 3%, precum și argilă—2%, uscat cu bioxid de carbon. Rezistența la compresiune a fost de 70 kgf/cm². Din figura 19 se vede că cea mai mare tendință de formare a crăpăturilor o au fontele albe (maleabile); fontele cenușii cu grafit nodular aproape că nu prezintă această tendință, în timp ce fontele tratate cu magneziu cu suma C+Si ridicată și structura albă se situează între primele două.

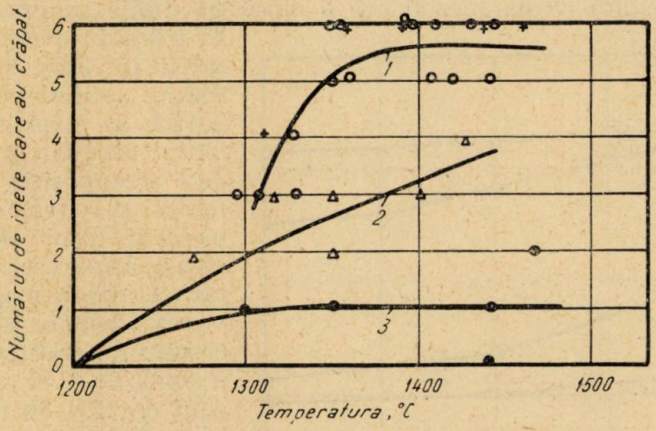


Fig. 19. — Tendința de formare a crăpăturilor la cald în funcție de temperatura de turnare:
1 — fonte albe netratate (C + Si = 3,42—3,80%) (o) și tratate cu magneziu (C + Si = 3,27—3,63%) (+); *2* — fonte tratate cu magneziu, cu structură albă (C + Si = 6,0—6,65) (Δ); *3* — fonte tratate cu magneziu, cu grafit nodular (C + Si = 6,0—6,60%) (●).

Faptul că fontele cenușii cu grafit nodular prezintă o tendință mult mai mică de formare a crăpăturilor la cald se explică prin prezența dilatării în timpul solidificării și imediat după aceasta (vezi tabela 7).

Din figura 19 se vede că o dată cu creșterea temperaturii de turnare se mărește și tendința de formare a crăpăturilor; și aceasta cu mult mai mult la fontele albe (maleabile) decît la fontele cu grafit nodular.

În concluzie, cercetările făcute arată că din punct de vedere al tehnologiei de formare, înlocuirea fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular nu numai că este posibilă, dar prezintă și multe avantaje, fiind mai simplă și deci, mai ușor de realizat.

4. TRATAMENTUL TERMIC ȘI PROPRIETĂȚILE MECANICE

În cazul fontei tratate cu magneziu, practic este foarte greu să se obțină în mod constant, din turnare, structura dorită (mai ales la turnarea pieselor mici și cu pereții subțiri, cum sînt cele turnate din fontă maleabilă), care să asigure proprietățile mecanice necesare. Chiar și în cazul, cu totul rar, al obținerii structurii corespunzătoare, tratamentul termic este totuși necesar în vederea omogeneizării structurii și a micșorării tensiunilor interne.

În funcție de proprietățile mecanice urmărite, regimul de tratament termic poate fi diferit.

În cazul experiențelor noastre s-au urmărit proprietăți plastice ridicate, corespunzătoare structurilor feritice, și proprietăți de rezistență și uzură ridicate, caracteristice structurilor perlitice.

Temperatura și durata de recoacere grafitizantă depinde de gradul inițial de grafitizare a fontei, conținutul de siliciu și grosimea pereților pieselor turnate.

Se constată că magneziul are o influență dublă asupra grafitizării. El frînează puternic grafitizarea în stare lichidă și în timpul solidificării eutectice. Astfel se explică obținerea fontei albe din fontă cenușie, deși compoziția chimică a fontei și viteza de răcire a piesei în formă este una și aceeași. Din experiențe a rezultat că uneori magneziul provoacă o frînare totală a procesului de grafitizare chiar la o sumă C + Si = 7% și grosimi de 25—30 mm.

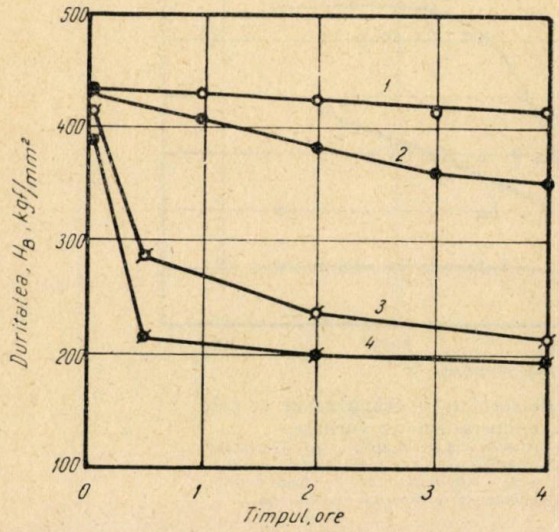


Fig. 20. — Influența sumei C + Si asupra duratei de recoacere grafitizantă :

1 — fontă albă cu suma C + Si = 3,84% ; *2* — fontă albă cu suma C + Si = 3,84% tratată cu Mg și diluată cu 30% fontă cenușie ; *3* — fontă tratată cu magneziu, C + Si = 5,58% ; *4* — fontă tratată cu magneziu, C + Si = 6,52%.

În stare solidă, la recoacerea fontei albe, s-a constatat că magneziul accelerează puțin procesul de grafitizare. Aceasta s-ar putea explica prin acțiunea lui de desulfurare și de degazare a fontei.

După cum s-a văzut (vezi tabela 2), prin modificarea fontei cu magneziu se micșorează conținutul de sulf cu aproximativ 60—80%, indiferent de conținutul lui inițial. În felul acesta se elimină aproape complet unul din elementele cu cele mai neplăcute efecte la recoacere. Se știe că sulful în cantități mai ridicate în fonta maleabilă lungește foarte mult ciclul de recoacere (de 2—3 ori), mărind în același timp și fragilitatea fontei.

Se știe că prin tratare cu magneziu conținutul de oxigen, azot și hidrogen al fontei scade cu peste 50%.

Așadar, spre deosebire de fonta maleabilă, fonta tratată cu magneziu prezintă un avantaj categoric, fiind o fontă aproape desulfurată și degazată. Evident, acest lucru accelerează procesul de difuzie a carbonului, și deci, procesul de recoacere.

După cum s-a arătat, prin diluarea fontei tratate cu magneziu are loc o mărire a gradului de grafitizare, mărindu-se în același timp și numărul centrelor de grafitizare. Acest lucru duce la accelerarea considerabilă a procesului de grafitizare în ambele lui stadii, și deci, la scurtarea însăși a procesului de recoacere (fig. 20, curba 2). Prin aceasta, în cazul unui con-

ținut remanent de magneziu suficient în fontă, forma grafitului este nodulară și după diluare (fig. 21). Așadar din punctul de vedere al duratei de grafitizare diluarea are o influență pozitivă.

Stadiul întîi de grafitizare se execută la temperaturi de 920—1 000°. Timpul de menținere, la aceste temperaturi, pentru sume C + Si și grade inițiale de grafitizare diferite, poate varia în limite mari (fig. 20).

Menținerea prea îndelungată la aceste temperaturi nu numai că nu ajută cu nimic și nu este economică, ci dimpotrivă, la conținuturi ridicate ale siliciului (peste 2,5%), duce la mărirea grăunților și la micșorarea proprietăților plastice.

Variația conținutului de fosfor între 0,10—0,25%, a cromului între 0,05—0,15% și a manganului între 0,4—1,0%, în condițiile conținutului ridicat de siliciu, nu influențează practic asupra duratei primului stadiu de grafitizare.

Astfel, de exemplu, fontele tratate cu magneziu conținînd 0,17% crom s-au grafitizat la 950°C în același timp ca și fontele fără crom (diametrul barelor a fost de 20 mm).

Stadiul al doilea al grafitizării, pentru conținuturi de fosfor cuprinse între 0,1—0,15% și mangan între 0,4—0,7%, are o durată de 2,5—3 ore. În cazul acesta, fosforul și cromul măresc durata de grafitizare cu 1—2 ore pentru fiecare 0,1%.

Se recomandă răcirea pieselor împreună cu cuptorul pînă la 680°C, iar apoi răcirea pieselor în aer.

Așadar, durata grafitizării, în vederea obținerii structurii feritice, durează maximum 6 ore pentru piese cu grosimi nu mai mari de 20 mm.

Durata de recoacere este mai mare, depinzînd de inerția cuptorului folosit la încălzirea pieselor de la 600—950°C și răcirea lui pînă la 740°C, iar apoi pînă la 680°C. Viteza de încălzire și de răcire a pieselor se recomandă să fie medie. Nu se recomandă răcirea pieselor împreună cu cuptorul pînă la temperaturi joase, întrucît în intervalul de temperatură 450—550° piesele capătă o fragilitate caracteristică, prezentînd valori mici ale rezilienței (de 2—3 ori mai mici decît în mod obișnuit).

În cazul obținerii structurii perlitice se efectuează numai primul stadiu de grafitizare urmată de o răcire la aer de la temperaturi de 850°C.

Pentru astfel de cicluri scurte ale recoacerii sau ale normalizării, nu mai este necesară împachetarea pieselor și nici folosirea oalelor de maleabilizare, deoarece procesul de decarburare este practic neînsemnat. În acest caz pot fi folosite cărucioare etajate, conveioare etc.

În funcție de compoziția chimică folosită s-au obținut următoarele proprietăți mecanice arătate în tabela 9 și tabela 10. Se vede că rezistența la întindere și compresiune a fontei feritice și perlitice cu grafit nodular este mult superioară față de cea a fontei maleabile. De asemenea și duritatea este ceva mai mare.

Alungirea și mai ales reziliența depinde foarte mult de conținutul de fosfor. În cazul încărcăturilor normale de cubilou cu un conținut de 0,15 — 0,20% P, alungirea depășește în mod obișnuit valoarea de 6% (vezi tabela 10), fără să întreacă limite de 12%, iar reziliența depășește 3 kgm/cm^2. În cazul unor conținuturi scăzute de fosfor (șarje elaborate în

cuptorul de inducție), alungirea depășește în mod obișnuit valoarea de 10%, mergînd pînă la 20%, iar reziliența depășește 5 kgm/cm², mergînd pînă la 7—8 kgm/cm².

Tabela 9

Nr. șarjei	Compoziția chimică, %						$C + \frac{1}{3}(Si+P)$ %	Componența încărcăturii
	C	Si	Mn	P	S	Mg		
186	3,30	2,87	0,72	0,050	0,009	0,055	4,28	
23	3,07	3,39	0,68	0,082	0,007	0,045	4,13	
64	3,00	3,09	0,62	0,089	0,021	0,032	4,06	Elaborarea în cuptor de inducție de 35 kg cu căptușeală acidă. Încărcătura din fontă brută și fier vechi
26	2,95	3,11	0,71	0,121	0,011	0,051	4,13	
27	3,15	3,04	0,64	0,14	0,012	0,060	4,20	
62	3,05	3,18	0,50	0,17	0,008	0,048	4,17	
13	3,17	3,20	—	0,20	0,008	0,048	4,31	
21	3,18	3,15	0,53	0,22	0,020	0,033	4,30	
61	3,19	3,12	0,55	0,25	0,016	0,040	4,29	

Tabela 10

Felul fontei	Nr. șarjei (tabela 9)	σ_r kgf/mm²	δ %	σ_c kgf/mm²	K kgm/cm²	H_B kgf/mm²	Tratamentul termic
Fonte feritice	186	51,0	18,0	260,1	7,9	160	Încărcarea în cuptor la 650°C; menținere la 920°C timp de 4 ore; răcire cu cuptorul pînă la 720°C; menținerea la 720°C timp de 5 ore; răcirea cu cuptorul pînă la 620°C; menținerea la 620°C, timp de 1,5 ore
	64	51,5	16,4	259,0	7,8	166	
	26	52,0	16,1	257,0	7,2	176	
	62	52,5	14,0	255,0	5,2	178	
	13	56,5	8,2	253,0	3,0	180	
	61	53,0	7,0	250,6	1,4	182	
Fonte perlitice	186	70,0	3,0	235,0	1,03	265,0	Încărcare în cuptor la 650°C; menținerea la 920°C timp de 3 ore; răcirea cu cuptorul pînă la 800°C urmată de răcirea la aer
	23	75,0	2,7	230,0	0,8	260,0	
	27	68,5	2,1	230,0	0,77	285,0	
	21	58,6	1,4	190,0	0,5	280,0	

Observații
Epruvetele pentru încercări la tracțiune: $d_0 = 15$ mm, $l_0 = 75$ mm; pentru încercările la compresiune: $d = 15$ mm; $h = 15$ mm; la reziliență: 10 × 10 × 55 mm fără crestătură. Se dau valorile medii a trei încercări.

În cazul fontelor perlitice, rezistența este net superioară fontelor maleabile perlitice (tabela 1 și tabela 10). În afară de aceasta, fontele maleabile perlitice se folosesc numai pentru piese cu pereții subțiri (3—15 mm), implicînd și un proces foarte greoi și costisitor de recoacere decarburantă, la care este timpul să se renunțe complet. Fonta perlitică cu grafit nodular poate fi folosită în schimb pentru piese cu grosimi ale pereților foarte diferite și implică doar un tratament de normalizare foarte scurt.

După cum s-a arătat, prin diluarea fontei tratată cu magneziu se schimbă gradul de grafitizare, mărindu-se numărul centrelor de grafiti-

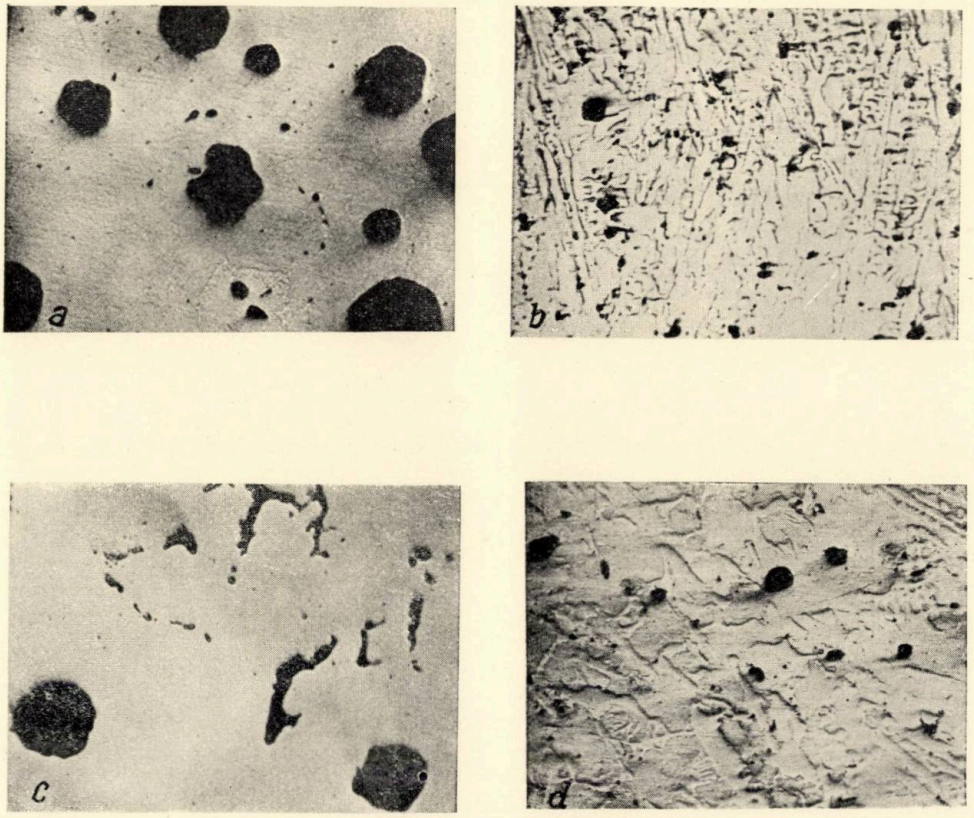


Fig. 21. — Structura fontelor înainte (*b* şi *d*) şi după tratament termic (*a* şi *c*) (× 160, neatacat):

(*a* şi *b*) fonte cu 0,12% Mg iniţial, iar după diluare 0,07% Mg; (*c* şi *d*) fonte cu 0,058% Mg iniţial, iar după diluare 0,037% Mg.

zare și dimensiunile separărilor de grafit, prin aceasta existînd tendința de schimbare și a formei acestor separări. În urma acestor efecte se constată că prin diluare rezistența fontei nu se schimbă, în timp ce alungirea scade puțin, datorită formei mai neregulate a grafitului (tabela 11). Cu cît conținutul de magneziu inițial a fost mai mic și gradul de diluare mai mare, cu atît se micșorează mai mult alungirea și duritatea. Deci și din punctul de vedere al obținerii proprietăților plastice ridicate, gradul de diluare este limitat.

Tabela 11

Nr. șarjei (tabela 2) / Proprietăți mecanice	16	17	18	19	20	21	22	23	27	15
σ_r, kgf/mm²	50	49	48	45	51	45	49	30	43	50
δ, %	11	11	8	8	8	7	8	2	4	5
H_B, kgf/mm²	184	—	—	178	195	—	—	158	—	—

În legătură cu valorile alungirii și rezilienței pe care trebuie să le aibă piesele turnate din fontă maleabilă remarcăm următoarele.

În ultimul timp s-a schimbat foarte mult aprecierea asupra fontei ca material de construcție. S-a stabilit (în lucrările lui Oding, Serensen, Kudreavțev, Fridman și alții) insuficiența metodelor anterioare de apreciere, care plecau de la caracteristicile elastice ale metalului și de la presupunerea omogeneității și a distribuirii uniforme a tensiunilor în metalul din construcție supus la solicitări. Metodele anterioare de apreciere a rezistenței considerau numai tensiunile nominale (medii), neluînd în seamă concentrațiile locale de tensiuni.

În momentul de față se consideră că prezența separărilor de grafit incluse în masa metalică de bază („crestături interioare") micșorează sensibilitatea fontei față de crestăturile superficiale, care pot fi considerate toți concentratorii de tensiuni, inerente în piesele de mașini, cauzați de configurația pieselor (unghiuri, șanțuri, canale, orificii etc.) și de urmele prelucrării mecanice a lor. Separările de grafit (mai bine zis locul ocupat de ele) creează concentrații de tensiuni atît de însemnate, încît chiar la valori mici ale lor se produc deformări plastice locale, puse în legătură cu alunecarea grăunților metalului, ceea ce, pe de o parte, ușurează distribuirea mai uniformă a tensiunilor în metal, iar, pe de altă parte, contribuie la transformarea unei părți de energie cinetică în energie termică. Aceste fenomene fac ca în timpul solicitării piesei la oboseală și vibrații, limita rezistenței la oboseala metalului să depindă în mai mică măsură de concentratorii de tensiuni exteriori și să amortizeze mai bine vibrațiile decît în cazul oțelului.

În lumina noilor cercetări, alungirea scăzută a fontei față de oțel nu mai reprezintă factorul hotărîtor, întrucît cercetările rupturilor mașinilor în condiții de avarii reale au arătat că, în majoritatea absolută a cazurilor, rupturile prezintă un caracter de oboseală și nu sînt legate

de alungire. Încercările în condiții de exploatare a pieselor au arătat că proprietățile mecanice, mai ales rezistența la oboseală, este mai mare în cazul fontei cu grafit nodular decît la oțel și fontă maleabilă. Același lucru în ceea ce privește limita de curgere.

S-a constatat că la majoritatea pieselor de mașini se permit deformări plastice neînsemnate ($\delta < 0{,}2\%$) și din acest motiv alungirile mari ale oțelurilor și fontelor în majoritatea construcțiilor nu sînt folosite efectiv.

Același lucru se poate spune și despre reziliența determinată sub sarcini care întrec cu mult șocurile în timpul lucrului piesei în condiții reale de exploatare a mașinii, cu excepția unor cazuri speciale, rar întîlnite.

În lumina celor spuse mai sus, considerăm că pentru piesele de fontă maleabilă nu sînt necesare alungiri mai mari de 6—10% și rezilienșe mai mari de 3 kgm/cm^2. Desigur, trebuie avut în vedere că valorile proprietăților mecanice, obținute prin încercarea epruvetelor prelevate din probe trefle și pană, sînt mai ridicate decît cele reale, ale pieselor turnate. Considerăm totuși că și în aceste condiții alungirile cuprinse între 6—10% și rezilienșele cuprinse între 2—3 kgm/ cm^2 sînt acoperitoare, indiferent de domeniul destinației piesei turnate, afară de cîteva excepții rare.

În concluzie, avînd în vedere că fonta cu grafit nodular prezintă o rezistență mare la oboseală, precum și o alungire și o rezilienșă suficiente, considerăm că practic ea poate înlocui fonta maleabilă, fără a cere încărcături de fontă cu conținut scăzut de fosfor.

5. ALEGEREA COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI ALCĂTUIREA ÎNCĂRCĂTURII

Alegerea compoziției chimice a fontei cu grafit nodular, în vederea înlocuirii fontei maleabile, se face în funcție de proprietățile mecanice necesare, agregatul de topire și materialele prime de încărcare existente (fonte brute, deșeuri etc.).

Desigur, alegerea cubiloului ca agregat de topire se face cu precădere înaintea celorlalte, procesul de elaborare fiind ieftin și mai simplu. În aceste condiții, conținutul de carbon poate să varieze între 2,9—3,5%, fără ca să influențeze asupra proprietăților mecanice.

Conținutul de siliciu se recomandă a fi cît mai ridicat, întrucît scurtează durata de grafitizare. Totuși, cînd se urmăresc valori ridicate ale rezilienței (peste 10 kgm/cm^2) este necesar ca conținutul lui să nu depășească 2,0—2,5%. Cu cît suma C + Si este mai mare, cu atît proprietățile de turnare ale fontei cu grafit nodular (cu excepția retasurii) sînt mai bune. Deci suma C + Si nu trebuie să depindă de grosimea pereților piesei turnate, așa cum aceasta are loc la fonta maleabilă. După cum s-a văzut (tabelele 9 și 10) fosforul în intervalul 0,15—0,20% micșorează mult alungirea și mai ales reziliența fontei cu grafit nodular, datorită apariției incluziunilor de eutectic fosforos. Pentru obținerea unor proprietăți plastice ridicate, conținutul de fosfor în fonte nu trebuie să depășească 0,10—0,15% (vezi tabela 9).

Plecînd de la concluzia arătată mai sus, că pentru majoritatea pieselor de mașini agricole, automobile, tractoare, mașini de cusut etc. nu sînt

necesare alungiri mai mari de 6%, considerăm că nu mai este nevoie să se folosească încărcături metalice cu conținut prea scăzut de fosfor. Mai mult, conținuturile de 0,15—0,20% P măresc rezistența la uzură a fontei cu grafit nodular, care nu trebuie neglijată cînd este vorba de piesele turnate pentru aceste mașini.

Conținutul de mangan pentru fontele feritice se recomandă să fie cuprins între 0,4—0,7%, iar pentru cele perlitice pînă la 1,4%.

Conținutul de sulf în cazul fontei cu grafit nodular nu prezintă o importanță mare, deoarece în timpul tratării fontei cu magneziu el este în cea mai mare măsură înlăturat, pentru aceasta consumîndu-se doar o cantitate neînsemnată de magneziu (pentru legarea a 0,1% S este necesar doar 0,076% Mg). Conținutul mare de sulf în fonta inițială mărește doar cantitatea de zgură și pe cea a incluziunilor nemetalice, prin aceasta trebuind să se dea o atenție mai mare curățirii zgurei de pe fontă.

La calcularea încărcăturii pentru fonta cu grafit nodular nu mai este nevoie să se țină seama de conținutul de crom și prin aceasta cade și necesitatea sortării severe a deșeurilor de oțel din acest punct de vedere, așa cum se practică la fonta maleabilă.

De asemenea, nu se cer condiții severe în ceea ce privește deșeurile corodate și oxidate.

Caracteristic pentru producerea fontei cu grafit nodular este faptul că fontele brute, folosite în încărcătură, nu prezintă nici o influență asupra calității pieselor turnate. Aceasta spre deosebire de fonta cenușie obișnuită și fonta maleabilă, calitatea cărora, după cum se știe, depinzînd foarte mult de natura și calitatea fontei brute folosite.

Cercetările arată că, prin tratarea cu magneziu a fontei, proprietățile de contracție ale fontelor se schimbă.

După cum se vede din tabela 12, fontele Călan cercetate se caracterizează printr-o dilatare inițială anormal de mare (la fonta cenușie obișnuită dilatarea inițială nu depășește 0,200%) și o contracție anteperlitică de asemenea mare, față de suma C + Si. Volumul de retasuri cuprins între 0,916—0,1458% corespunde fontelor cenușii obișnuite de cubilou.

Tratarea fontei Călan provoacă micșorarea bruscă a dilatării inițiale (afară de fonta nr. 4 din tabela 12, unde modificarea nu este completă) mărirea de aproximativ două ori a contracției anteperlitică și dispariția dilatării inițiale (fig. 22 *a*); volumul de retasuri crește aproximativ de $2^1/_2$ ori. Aceasta se explică prin faptul că, după modificare, structura fontelor devine pestriță (vezi C_{grafit}) cu separări izolate de grafit. Chiar și atunci cînd asimilarea de magneziu este insuficientă și fonta are o structură perlito-feritică cu incluziuni de cementită sau lamelele de grafit puțin rotunjite, fonta tratată cu magneziu nu se aseamănă de loc cu fonta inițială din punct de vedere al contracției liniare și a volumului de retasuri.

Fontele Vlăhița, caracterizate printr-o dilatare inițială mai mică decît fontele Călan și o dilatare perlitică extrem de mare și un volum de retasuri mic, prin tratare cu magneziu își schimbă radical aceste proprietăți, în funcție de structură. Cînd structura este pestriță (vezi fonta nr. 10, tabela 12), volumul de retasuri și contracția anteperlitică se măresc mult (aproximativ de două ori), adică analog fontelor pestrițe netratate cu

Tabela 12

Nr.	Felul fontei	Compoziția chimică, %						C_{grafit} în probele de contracție %	Contracția, %			C_{grafit} în probele de retasură	Volumul de retasuri	Structura *)
		C	Si	Mn	P	S	Mg		Dilatare inițială	Contracție anteperlitică	Dilatare perlitică			
1	Călan	3,54	0,85	0,48	0,13	0,12	—	2,68	0,450	0,575	0,095	2,34	0,916	Perlito-feritică
2	Călan	3,67	0,88	0,50	0,12	0,12	—	3,00	0,425	0,525	0,085	1,86	1,187	Perlito-feritică
3	Călan	3,54	1,28	0,50	0,11	0,10	—	—	—	—	—	1,71	1,450	Idem
4	Călan	3,48	1,16	0,49	0,15	0,022	0,0288	2,52	0,190	0,680	0,085	1,06	4,130	Perlito-feritică, cementită liberă, grafit de formă neregulată
5	Călan	3,51	0,89	0,49	0,15	0,012	0,040	urme	0,040	1,040	0	0,34	5,506	Ledeburitică cu separări izolate de grafit nodular
6	Călan	3,40	1,01	0,44	0,14	0,007	0,06	urme	0,050	1,040	0	0,50	5,230	
7	Vlăhița	3,08	3,10	0,42	0,15	—	—	—	—	—	—	2,66	1,540	
8	Vlăhița	3,23	2,86	—	0,17	—	—	3,10	0,220	0,435	0,255	—	—	Ferito-perlitică cu grafit nodular
9	Vlăhița	3,24	2,24	0,40	0,14	—	—	2,55	0,115	0,515	0,300	2,96	1,613	
10	Vlăhița	3,23	2,51	0,40	0,14	0,008	0,0975	1,39	0,050	0,900	0	1,20	4,320	Cementito-perlitică cu grafit nodular
11	Vlăhița	3,26	3,02	—	0,16	—	0,0520	—	0,660	0,265	0,010	—	5,840	Perlito-feritică cu grafit nodular
12	U.R.S.S.	3,49	1,84	0,62	0,14	0,029	—	2,49	0,125	0,490	0,145	2,44	1,025	Ferito-perlitică, lamele fine de grafit
13	U.R.S.S.	3,38	2,24	0,60	0,12	0,030	—	—	—	—	—	2,02	1,067	
14	U.R.S.S.	3,44	1,95	0,62	0,12	0,006	0,0794	1,25	0,010	0,765	0	1,25	4,70	Cementito-perlitică + nodule de grafit
15	U.R.S.S.	3,46	2,01	0,61	0,11	0,006	0,0783	1,15	0,015	0,875	0	0,96	4,94	

*) Elaborarea fontelor s-a făcut într-un cuptor basculant cu creuzet cu capacitatea de 150 kg.

magneziu (fig. 22 *b*). În cazul obținerii structurii perlito-feritice, volumul de retasuri crește și mai mult, dilatarea inițială se mărește cu peste patru ori, iar contracția anteperlitică devine neînsemnată (fig. 22 *b*).

Același lucru se observă la fontele U.R.S.S. (tabela 12 și fig. 22 *c*). Din figura 23 se vede că variația contracției și volumului de retasuri este provocată de schimbarea conținutului de grafit prin modificarea fontei cu magneziu (afară de fontele cu grafit nodular, cu structură cenușie).

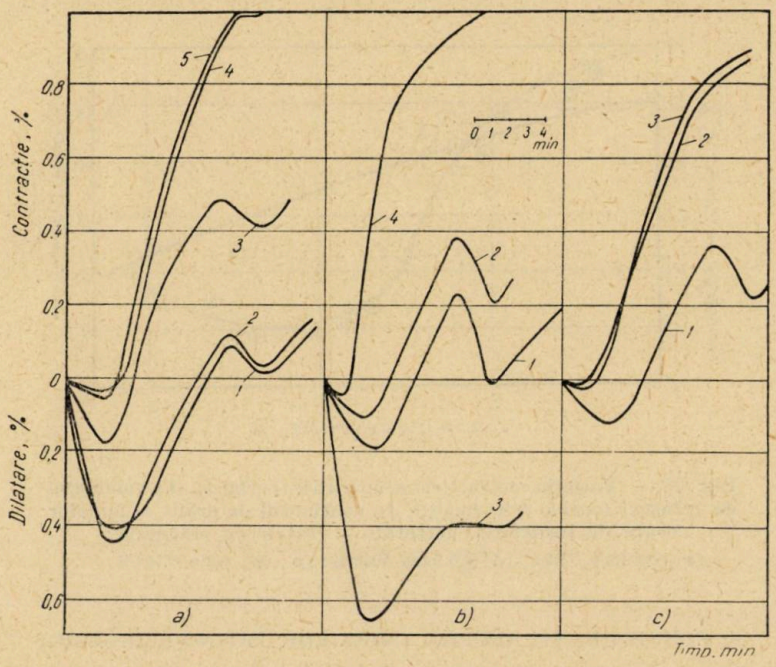


Fig. 22. — Variația contracției liniare libere la fontele brute de turnătorie prin modificarea lor cu magneziu (tabela 12):

a) fonte Călan: *1* — fonta nr. 2; *2* — fonta nr. 1; *3* — fonta nr. 4; *4* — fonta nr. 5; *5* — fonta nr. 6.

b) fonte Vlăhița: *1* — fonta nr. 8; *2* — fonta nr. 9; *3* — fonta nr. 11; *4* — fonta nr. 10.

c) fonte U.R.S.S.: *1* — fonta nr. 12; *2* — fonta nr. 15; *3* — fonta nr. 14.

De aici rezultă că tendința de transmitere a proprietăților (așa-numita „ereditate"), datorită conținutului de gaze și a incluziunilor nemetalice, precum și dimensiunilor separărilor de grafit, care variază de la fontă la fontă, nu mai prezintă nici o importanță pentru producerea fontei cu grafit nodular. Se poate considera că în timpul tratării fontei cu magneziu au loc modificări radicale ale proprietăților fizice ale acesteia, obținîndu-se o altă fontă, cu calități noi.

Această problemă are o mare importanță practică pentrucă în felul acesta producerea unei calități de fontă nu mai depinde de natura și calitatea fontei brute din încărcătură, prin aceasta baza de aprovizionare mărindu-se foarte mult și devenind mult mai ieftină (pot fi folosite fonte

Călan, Hunedoara, fără a apela la fontele de import). În felul acesta pot fi folosite cantități cît mai mari de fontă și cît mai puțin fier vechi.

Așadar, din punct de vedere a alegerii încărcăturii există cele mai largi posibilități, fără ca proprietățile de turnare și cele mecanice să se schimbe sensibil, contrar situației de la fonta maleabilă. Mai ales posibilitatea măririi conținutului de crom în încărcătură duce la folosirea deșeurilor de oțel de construcție, ceea ce mărește și calitatea fontei.

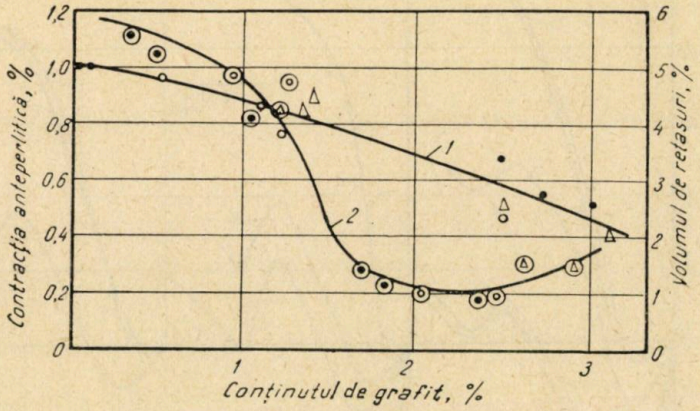


Fig. 23. — Variația contracției anteperlitice (curba *1*) și a volumului de retasuri (curba *2*) în funcție de conținutul de grafit al fontelor brute de turnătorie, netratate și tratate cu magneziu:
(•, ⊙) fonta Călan, (Δ, ④) fonta Vlăhița; (o, ◎) fonta U.R.S.S.

6. CONSIDERAȚII ASUPRA INDICILOR TEHNO-ECONOMICI

Înlocuind fonta maleabilă prin fontă cu grafit nodular se obțin o serie de avantaje, cele mai importante din ele fiind următoarele:

1° Spre deosebire de fonta maleabilă, elaborarea fontei cu grafit nodular se poate face în cubilouri, folosind încărcături chiar mai puțin pretențioase decît la fonta cenușie. Deci prețul de cost al fontei lichide este egal, sau chiar mai mic, cu cel al fontei cenușii obișnuite, care este mai mic decît al fontei lichide elaborate în cuptorul rotativ. Prin aceasta nu mai este necesară folosirea în încărcătură a fontelor brute de calitate și a cantităților mari de fier vechi.

2° Din fontă cu grafit nodular se pot turna piese calitativ egale cu cele din fontă maleabilă, însă cu o varietate mare în dimensiuni și grosimi. Prin aceasta dispare posibilitatea de rebutare a piesei, așa cum se întîmplă la fonta maleabilă în cazul apariției grafitului eutectic în structură.

3° Compoziția chimică a fontei, în funcție de grosimea pereților pieselor turnate, poate varia în limite foarte largi, spre deosebire de fonta maleabilă; de aici un proces mai ieftin și ușor de elaborare.

4° La piesele turnate din fontă cu grafit nodular frecvența formării crăpăturilor la cald și la rece este net inferioară față de fonta maleabilă, ceea ce implică o tehnologie de construcție a piesei mai simplă.

5° Durata stadiilor de grafitizare la recoacere sau normalizare este cel puțin de 10 ori mai mică decît în cazul fontei maleabile. Prin aceasta nu mai este necesară împachetarea pieselor în nisip și folosirea oalelor de maleabilizare, deoarece și durata ciclului de recoacere (în funcție de inerția termică a cuptoarelor) se micșorează de 5 — 6 ori. De aici rezultă o productivitate mare a cuptoarelor de recoacere și un consum mai mic de combustibil. Durata de recoacere depinde numai în foarte mică măsură de conținutul de crom și nu depinde de fel de conținutul de sulf din fonta inițială.

6° Prin tratament termic se pot obține structuri diferite ale fontelor, cu proprietăți mecanice de exploatare foarte variate.

7° Rezistența fontei cu grafit nodular este net superioară față de cea a fontei maleabile, prin aceasta putîndu-se micșora, în unele cazuri, greutatea piesei turnate. Alungirea (în cazul folosirii încărcăturii cu fosfor scăzut) este aproape egală cu cea a fontei maleabile ; reziliența este mai mică. Se consideră însă că pentru piesele turnate din fontă maleabilă, ținînd cont de condițiile lor de exploatare, nu sînt necesare alungiri și reziliențe cu valori atît de mari așa cum prevăd standardele respective.

8° Fonta cu grafit nodular poate fi turnată și în cochile, existînd posibilitatea reală de înlocuire într-o mare măsură a turnării în forme de nisip.

9° Trecînd la înlocuirea fontei maleabile prin fontă cu grafit nodular se poate micșora numărul de turnătorii care pot produce aceeași cantitate de fontă maleabilă și, în același timp, se poate mări numărul de turnătorii care pot fabrica singure piese din fontă maleabilă. Astfel se poate simplifica planificarea în legătură cu necesitatea de cooperare dintre uzinele care livrează piese de fontă maleabilă și cele care nu au turnătorii proprii de acest gen.

În concluzie, datorită folosirii cubilourilor ca agregate de topire și a ciclului scurt de recoacere, o turnătorie cu o suprafață relativ mică poate asigura, în condiții normale, o producție de peste 5 000 de tone pe an de piese turnate din fontă maleabilă (înlocuită prin fontă cu grafit nodular). Cu alte cuvinte, întreaga producție anuală pe țară de fontă maleabilă poate fi asigurată de o singură turnătorie, care în mod obișnuit nu producea mai mult de 1 000 de tone fontă maleabilă pe an, mărindu-i-se numai capacitatea de formare.

II. FOLOSIREA FONTEI MALEABILE TRATATĂ CU MAGNEZIU

Datorită faptului că magneziul frînează puternic grafitizarea în timpul solidificării fontei (aproape ca și telurul), pentru aceleași grosimi ale peretelui piesei turnate, fonta tratată cu magneziu poate avea un conținut mai ridicat de siliciu. Tratarea fontei se face cu cantități mici de magneziu (0,1—0,3%), urmărindu-se numai mărirea gradului de albire a fontei,

ceea ce se realizează pentru conținuturi mici ale magneziului remanent (pînă la 0,025%).

În tabela 13 se arată variația conținutului de siliciu în funcție de conținutul de magneziu pentru probe cu diametrul de 20 mm. Fontele au fost elaborate în cuptorul de inducție. Se vede că pentru conținuturi mai ridicate de siliciu fontele rămîn albe.

Obținerea fontelor albe cu conținuturi mai ridicate de siliciu și carbon conduc la durate de grafitizare (atît în cazul stadiului I cît și al stadiului II) cu mult mai scurte și, deci, la cicluri de recoacere mai puțin îndelungate. Din figura 20 se vede că, în cazul sumei ridicate de C+Si, durata de maleabilizare este de 3—4 ori mai mică decît la fontele maleabile inițiale. Același lucru are loc și în stadiul al II-lea de grafitizare.

Accelerarea procesului de descompunere a cementitei se datorește nu numai conținutului ridicat de siliciu, dar și conținutului mai scăzut de sulf și, probabil, conținutului mai mic de gaze.

Tabela 13

Nr.	C_{total} %	C_{grafit} %	Si %	Mg %	Observații
1	2,60	urme	1,25	0,0023	P = 0,05—0,10%
2	2,70	urme	1,48	0,00603	Mn = 0,55—0,78%
3	2,71	urme	1,53	0,00600	S = 0,010%
4	2,65	urme	1,68	0,0154	Elaborate în cuptor de in-
5	2,72	urme	1,79	0,0153	ducție
6	2,50	0,05	1,85	0,0339	
7	2,73	0,071	1,93	0,034	
8	2,81	urme	1,36	0,007	Elaborate în cubilou
9	2,92	0,10	1,51	0,0028	P = 0,13—0,15%
10	2,78	0,09	1,44	0,010	Mn = 0,15—0,28%
					S = 0,011—0,02%
11	2,51	urme	1,63	0,0253	P = 0,10—0,14%
12	2,45	urme	1,80	0,0280	Mn = 0,19—0,24%
13	2,29	urme	2,00	0,0290	S = 0,014—0,021%
					Elaborate în cuptor rotativ

După recoacere grafitul nu este nodular, însă compact, aproape identic ca formă cu carbonul normal de recoacere.

Proprietățile mecanice ale fontelor maleabile tratate cu magneziu, cu conținutul de siliciu mai ridicat, sînt aproape aceleași ca și ale fontelor maleabile obișnuite (tabela 14), afară de alungire și rezilienă, care sînt ceva mai mici, ceea ce se explică prin conținutul mai ridicat de siliciu.

Este de remarcat că indiferent de încărcătură, proprietățile au fost practic aceleași.

Așadar, din punctul de vedere al ciclului de recoacere și a proprietăților mecanice, modificarea fontei albe cu magneziu prezintă avantaje mari.

Din punct de vedere al obținerii acestei fonte și a capacității ei de turnare remarcăm că temperatura de turnare a fontei albe este cu mult mai mare decît aceea a fontei cenușii. Considerînd căderea de temperatură a fontei în timpul tratării sale cu magneziu, este necesar ca temperatura ei la evacuarea din cuptor să fie cu 30—50° mai mare decît cea obișnuită.

Tabela 14

Nr. șarjei (tabela 13) Caracteristici mecanice	1	5	6	7	8	9
σ_r, kgf/mm²	35,8	32,2	38,0	37,6	39	38,2
δ, %	14,7	15,4	14,1	12,2	11,3	10,7

La aceste temperaturi ale fontei (1 450—1 500°C), reacția este extrem de violentă datorită tensiunii mari a vaporilor de magneziu (peste 10 atm, vezi fig. 5). În aceste condiții, gradul de asimilare a magneziului este foarte mic, ceea ce implică consumuri mari de magneziu (practic aceleași ca și în cazul obținerii fontei cu grafit nodular). În afară de aceasta, gradul de asimilare a magneziului variază foarte mult, și de aici pericolul de obținere, la conținuturi ridicate de siliciu, a structurii pestrițe în secțiunile mai groase ale pieselor turnate.

Experiențele arată că fontele albe tratate cu magneziu, pot fi cu greu folosite la turnarea pieselor subțiri.

Diluarea cu fontă proaspătă, cu același conținut de siliciu, urcă apreciabil temperatura fontei maleabile tratate cu magneziu, însă, în urma modificării lichide a fontei, apar centre de cristalizare care la recoacere conduc la apariția grafitului lamelar.

După cum s-a arătat (vezi fig. 12 și 19) proprietățile de turnare a fontelor albe tratate cu magneziu, practic, nu se deosebesc de cele ale fontelor maleabile obișnuite. Astfel că, din punct de vedere al tehnologiei de formare, greutățile întîlnite sînt aceleași.

Încărcătura pentru fontele maleabile tratate cu magneziu, ca și în cazul fontei cu grafit nodular, poate fi variată și mai puțin pretențioasă, întrucît și în acest caz are loc o rafinare și desulfurare parțială a fontei.

Comparînd fontele cu grafit nodular, cu compoziție chimică analoagă cu a fontei cenușii obișnuite de cubilou, și fontele maleabile tratate cu magneziu, cu conținutul de siliciu mai ridicat (1,5—1,9%), se constată că ultimele, deși prezintă valori mai ridicate ale alungirii și rezilienței, sînt dezavantajate față de primele din toate celelalte puncte de vedere (a proprietăților de turnare, a prețului de cost a încărcăturii și a fontei lichide, a duratei ciclului de recoacere etc.).

Din acest motiv se consideră că drumul cel mai indicat pentru înlocuirea fontei maleabile îl constituie folosirea fontei cu grafit nodular pornind de la fonta de cubilou.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ КОВКОГО ЧУГУНА ЧУГУНОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ МАГНИЕМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В этой работе рассматривается вопрос замены ковкого чугуна чугунами, модифицированными магнием (с шаровидным графитом и белым). Описывается промышленный метод постоянного получения чугуна с шаровидным графитом и процесс повышения температуры чугуна для получения фасонных тонкостенных отливок. На основании сравнительного исследования литейных свойств приводится принцип расчета литниковой системы и прибыльной части в зависимости от сечения отливки и структуры чугуна.

Даются указания в связи с выбором химического состава и шихты, а также и режима термообработки в зависимости от требуемых механических свойств отливки.

В заключение приводятся некоторые соображения технико-экономического порядка.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Область, занимаемая чугунами и сталями в зависимости от сопротивления растяжению и относительного удлинения.

Рис. 2. — Ковш конвертерного типа для модифицирования чугуна магнием, без использования колоколов. *a* — сечения через ковш; *b* — сечения через коробку. 1 — корпус ковша; 2 — коробка; 3 — крышка; 4 — механизм вращения; 5 — поддерживающее приспособление; 6 — цапфа; 7—маховик; 8—стержень коробки; 9 — отверстие для заливки; 10 — защитная жесть; 11 — борт крышки.

Рис. 3. — Зависимость формы графита от содержания магния. *a* — 0,0028 % Mg; *b* — 0,0046 % Mg; *c* — 0,0085 % Mg; *d* — 0,0164 % Mg.

Рис. 4.—Влияние продолжительности реакции и температуры на степень усвоения *A* магния чугуном.

Рис. 5. — Влияние температуры на упругость паров магния.

Рис. 6. — Схематическое изображение роста давления (кривая 2) и температуры кипения магния (кривая 1) во время модифицирования чугуна магнием в закрытых ковшах.

Рис. 7. — Изменение содержания графита в исходных чугунах (кривая 1), в чугунах, обработанных магнием, разбавленных (кривая 3) и неразбавленных (кривая 2) свежим ваграночным чугуном.

Рис. 8. — Изменение содержания серы в исходных серых чугунах (кривая 1), в чугунах, обработанных магнием, разбавленных (кривая 3)и неразбавленных (кривая 2) свежим ваграночным чугуном.

Рис. 9. — Форма графита в чугунах, обработанных магнием. Нетравленный. *a* — до разбавления; *b* — после разбавления. × 160.

Рис. 10. — Форма графита в чугунах с пониженным содержанием магния. Нетравленный. *a* — до разбавления; *b* — после разбавления. × 160.

Рис. 11. — Количество и форма графитных выделений в половинчатых чугунах. Нетравленный. *a* — до разбавления; *b* — после разбавления. × 160.

Рис. 12. — Жидкотекучесть чугунов в зависимости от температуры. 1 — серые чугуны (0,05—0,15 %P) (•); 2 — чугуны с шаровидным графитом, неразбавленные (0,05—0,12 % P) (Δ) и разбавленные (○); 3 — чугуны с шаровидным графитом (0,12 — 0,20 % P) (×); 4 — чугуны, белые, ковкие (▣) и обработанные магнием (⊙).

Рис. 13. — Схема изменения температуры и интервала затвердевания белых и серых чугунов (линия ликвидуса чугунов с 1,5 % Si обозначена пунктиром).

Рис. 14. — Кривые охлаждения в области эвтектики в зависимости от степени графитизации. 1 и 3 — серые чугуны с содержанием эквивалентного углерода, соответственно 3,86 и 5,13 %; и 2 и 4 — чугуны с шаровидным графитом с содержанием эквивалентного углерода, соответственно 3,96 и 5,09 %; 5 — белый чугун.

Рис. 15. — Влияние суммарного содержания C + Si на объем усадочных раковин в белых чугунах. 1 — Температура разливки 1450°; 2 — температура разливки 1380—1400°.

Рис. 16. — Влияние содержания кремния на объем усадочных раковин. 1 — серые чугуны; 2 — содержание графита в серых чугунах; 3 — чугуны, обработанные магнием (0,045—0,078 % Mg); 4 — содержание графита в чугунах, обработанных магнием.

Рис. 17. — Форма для определения расхода жидкого чугуна в целях получения плотных образцов. 1 — графитовый плунжер; 2 — диафрагма.

Рис. 18. — Форма для определения склонности к образованию горячих трещин.

Рис. 19. — Склонность к образованию горячих трещин в зависимости от температуры разливки. 1 — белые чугуны, необработанные (C + Si = 3,42 — 3,80 %) (○) и обработанные (C + Si=3,27—3,63 %) магнием (+); 2 —белые чугуны, обработанные магнием (C + Si=6,0 – 6,65%) (△); 3—чугуны с шаровидным магнитом, обработанные магнием (C + Si = 6,0—6,60%) (●).

Рис. 20. — Влияние суммарного содержания C + Si на продолжительность графитизирующего отжига. 1—белый чугун с суммарным содержанием C + Si=3,84 %; 2 — белый чугун с суммарным содержанием C + Si = 3,84 %, обработанный магнием и с присадкой 30 % серого чугуна; 3 — чугун с C + Si = 5,58 %, обработанный магнием; 4 — чугун с C + Si = 6,52 %, обработанный магнием.

Рис. 21. — Структура чугунов до (*b* и *d*) и после термообработки (*a* и *c*). Нетравленный. *a* и *b*—чугуны с 0,12 % Mg до и с 0,07 % Mg после разбавления; (*c* и *d*)— чугуны с 0,058 % Mg до и с 0,037 % Mg после разбавления; × 160.

Рис. 22. — Изменение свободной линейной усадки литейных чугунов в результате модифицирования магнием (таблица 12). *a*—чугун Кэлан: 1—чугун № 2; 2—чугун № 1; 3 — чугун № 4; 4 — чугун № 5; 5 — чугун № 6; *b* — чугун Влэхица: 1 — № 8; 2 — № 9; 3 — № 11; 4 — № 10; *c* — чугун СССР: 1 — № 12; 2 — № 15; 3 — № 14.

Рис. 23. — Изменение доперлитной усадки (кривая 1) и объема усадочных раковин (кривая 2) в зависимости от содержания графита в штыковых литейных чугунах, необработанных и обработанных магнием. (●, ⊙) чугун Кэлан; (△, ④) чугун Влэхица; (○, ◎) чугун СССР.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU REMPLACEMENT DE LA FONTE MALLÉABLE PAR LA FONTE MODIFIÉE AU MAGNÉSIUM

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient dans le présent travail quelques aspects du problème du remplacement de la fonte malléable par la fonte traitée au magnésium (à graphite nodulaire et blanche). Ils décrivent la méthode industrielle permettant d'obtenir d'une façon constante la fonte à graphite nodulaire, le procédé permettant d'élever la température de la fonte en vue de la coulée des pièces à parois minces. L'étude comparative des propriétés de coulée a permis d'indiquer le principe de calcul du réseau de coulée et des masselottes en fonction de la section de la pièce alimentée et de la structure de la fonte.

Les auteurs donnent des indications sur le choix de la composition chimique et de la charge, ainsi que sur celui du régime de traitement thermique en fonction des propriétés mécaniques requises.

Ils font, pour finir, quelques commentaires d'ordre technique et économique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Domaine occupé par les fontes et les aciers en fonction de leur résistance à la traction et de leur allongement relatif.

Fig. 2. — Creuset du type convertisseur pour la modification de la fonte au magnésium sans avoir recours aux cloches. *a*) Section à travers le creuset ; *b*) section à travers la boîte. *1*, Corps du creuset ; *2*, boîte ; *3*, couvercle ; *4*, mécanisme basculant ; *5*, dispositif de sustention ; *6*, axe de basculage ; *7*, volant ; *8*, noyau de la boîte ; *9*, orifice de traversée ; *10*, tôle de protection ; *11*, bordure du couvercle.

Fig. 3. — Variation de la forme du graphite en fonction de la teneur en magnésium. *a*) 0,0028% Mg ; *b*) 0,0046% Mg ; *c*) 0,0085% Mg ; *d*) 0,0164% Mg.

Fig. 4. — Influence de la durée de réaction et de la température sur le degré d'assimilation *A* du magnésium par la fonte.

Fig. 5. — Influence de la température sur la tension des vapeurs de magnésium.

Fig. 6. — Représentation schématique de la hausse de la pression (courbe *2*) et de la température d'ébullition du magnésium (courbe *1*) pendant la modification de la fonte en creusets fermés.

Fig. 7. — Variation de la teneur en graphite des fontes initiales (courbe *1*), traitées au magnésium, non diluées (courbe *2*) et diluées (courbe *3*).

Fig. 8. — Variation de la teneur en soufre des fontes grises initiales (courbe *1*), traitées au magnésium, non diluées (courbe *2*) et diluées (courbe *3*).

Fig. 9. — Forme du graphite dans les fontes traitées au magnésium. *a*) Avant dilution ; *b*) après dilution. Non attaqué. 160 ×.

Fig. 10. — Forme du graphite dans les fontes à faible teneur en magnésium. *a*) Avant dilution ; *b*) après dilution. Non attaqué. 160 ×.

Fig. 11. — Nombre et forme des séparations de graphite dans les fontes mêlées. *a*) Avant dilution ; *b*) après dilution. Non attaqué. 160 ×.

Fig. 12. — Fluidité des fontes en fonction de la température. *1*, Fontes grises (0,05—0,15% P) (●) ; *2*, fontes à graphite nodulaire, non diluées (0,05—0,12%P) (Δ) et diluées (○) ; *3*, fontes à graphite nodulaire (0,12—0,20% P) (×) ; *4*, fontes blanches malléables (▣) et traitées au magnésium (⊙).

Fig. 13. — Variation de la température et de l'intervalle de solidification pour les fontes blanches et grises (la ligne pointillée représente le liquidus pour les fontes à 1,5% Si).

Fig. 14. — Forme des courbes de refroidissement dans leur domaine eutectique en fonction du degré de graphitisation. *1* et *3*, Fontes grises à équivalent en carbone 3,86 et 5,13% ; *2* et *4*, fontes à graphite nodulaire à équivalent en carbone 3,96 et 5,09% ; *5*, fonte blanche.

Fig. 15. — Influence de la somme C + Si sur le volume de retassures des fontes blanches. *1*, Température de coulée 1 450°C ; *2*, température de coulée 1 380 à 1 400°C.

Fig. 16. — Influence de la teneur en silicium sur le volume de retassures. *1*, Fontes grises ; *2*, teneur en graphite des fontes grises ; *3*, fontes traitées au magnésium (0,045 à 0,078% Mg) ; *4*, teneur en graphite des fontes traitées au magnésium.

Fig. 17. — Moule permettant de déterminer la consommation de fonte liquide en vue d'obtenir des échantillons compacts. *1*, Bouchon en graphite ; *2*, diaphragme.

Fig. 18. — Moule permettant de déterminer la tendance à former des fissures à chaud.

Fig. 19. — Tendance à former des fissures à chaud en fonction de la température de coulée. *1*, Fontes blanches non traitées (C + Si = 3,42—3,80%) (○) et traitées (C + Si = 3,27—3,63%) au magnésium (+) ; *2*, fontes à structure blanche, traitées au magnésium (C + Si = 6,0—6,65%) (Δ) ; *3*, fontes à graphite nodulaire traitées au magnésium (C + Si = 6,0—6,60%) (●).

Fig. 20. — Influence de la somme C + Si sur la durée du recuit graphitisant. *1*, Fonte blanche à la somme C + Si = 3,84% ; *2*, fonte blanche à la somme C + Si = 3,84%, traitée au Mg et diluée avec 30% de fonte grise ; *3*, fonte traitée au Mg, C + Si = 5,58% ; *4*, fonte traitée au Mg, C + Si = 6,52%.

Fig. 21. — Structure des fontes avant (*b* et *d*) et après (*a* et *c*) le traitement thermique. *a* et *b*) Fontes à 0,12% Mg avant dilution et à 0,07% Mg après ; *c* et *d*) fontes à 0,058% Mg avant dilution et à 0,037% Mg après. Non attaqué. 160 ×.

Fig. 22. — Variation de la contraction linéaire libre dans les fontes brutes de fonderie par suite de leur modification au magnésium (tableau 12). *a*) Fonte de Calan : *1*, fonte n° 2 ; *2*, fonte n° 1 ; *3*, fonte n° 4 ; *4*, fonte n° 5 ; *5*, fonte n° 6. *b*) Fonte de Vlahiţa : *1*, fonte n° 8 ;

2, fonte n° 9; *3*, fonte n° 11; *4*, fonte n° 10. *c*) Fonte U.R.S.S.: *1*, fonte n° 12; *2*, fonte n° 15; *3*, fonte n° 14.

Fig. 23. — Variation de la contraction antéperlitique (courbe *1*) et du volume de retassures (courbe *2*), en fonction de la teneur en graphite des fontes brutes de fonderie, traitées et non traitées au magnésium : (●, ⊙) fonte de Calan ; (Δ, ⓓ) fonte de Vlahița ; (○, ◎) fonte d'U.R.S.S.

BIBLIOGRAFIE

1. Гиршович Н. Г., сб. *Ковкий чугун*, Машгиз, Москва, 1954, стр. 81—105.
2. Корольков А. М., сб. *Гидродинамика расплавленных металлов*. Изд. АН СССР, Москва, 1958, стр. 150—157.
3. L. Sofroni, R. P. Todorov, Studii şi cercetări de metalurgie, **III**, *2*, 131 (1958).
4. L. Sofroni, C. Cosneanu, Studii şi cercetări de metalurgie, **III**, *4*, 531 (1958).
5. Милицын К. Н., сб. *Гидродинамика расплавленных металлов*, Изд. АН СССР, Москва, 1958, стр. 174—187.
6. Дубинин Л. П., *Расчет прибылей*, Машгиз, Москва, 1949, стр. 189.

TRANSFORMĂRI STRUCTURALE DE RECOACERE ALE FONTELOR CU GRAFIT NODULAR DEFORMATE PLASTIC

DE

IRINA CORNEA şi ŞTEFAN ZĂMÎRCĂ

Într-o lucrare precedentă [1] am semnalat unele modificări structurale interesante survenite în urma recoacerii fontelor cu grafit nodular laminate. În cele ce urmează vom arăta cîteva aspecte noi constatate în structura acestor fonte.

DATE EXPERIMENTALE

Pentru încercări s-a folosit o fontă cu grafit nodular, obţinută prin modificarea cu magneziu şi avînd compoziţia chimică: 3% C; 3,09%Si; 0,5%Mn; 0,21%P; 0,018%S.

Epruvetele au fost laminate cu 4 grade diferite de reducere fiind notate

$$F_V - \Delta H^*) = 32\%\ ;\ F_S - \Delta H = 53\%\ ;\ F_P - \Delta H = 63\%\ ;\ F_N - \Delta H = 79\%.$$

Epruvetele laminate au fost încălzite la 250°C timp de 3 ore pentru o uşoară detensionare, tratament care nu a provocat modificări structurale vizibile. Micrografiile pentru două dintre epruvete, F_V şi F_N, care corespund situaţiilor extreme opuse în ceea ce priveşte gradul de deformare la laminare sînt date în figurile 1 şi 2. Se observă deformarea grafitului, diferită pentru fiecare dintre probe, precum şi o structură perlito-feritică cu ferita în jurul grafitului. Eşantioanele din probele notate F_S şi F_P care, au fost laminate cu grade de reducere intermediare şi ale căror micrografii nu au mai fost prezentate, au o structură asemănătoare cu cele de mai sus.

*) $\Delta H = \frac{H - h}{H} \cdot 100$ unde H este înălţimea iniţială iar h, cea finală a probei.

Epruvetele au fost tratate termic atît sub, cît şi peste A_{c_1} prin încălzire şi menţinere la temperatura dorită, răcirea făcîndu-se în cuptor. Tratamentele termice efectuate sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Tratamentul termic al fontelor laminate utilizate

Nr. tratamentului	Notarea eşantioanelor	Tratament termic	
		Temperatura °C	Durata de menţinere, ore
1	F_{V1} F_{S1} F_{P1} F_{N1}	600	10
2	F_{V2} F_{S2} F_{P2} F_{N2}	680	6
3	F_{V3} F_{S3} F_{P3} F_{N3}	680	21
4	F_{V4} F_{S4} F_{P4} F_{N4}	680	30
5	F_{V5} F_{S5} F_{P5} F_{N5}	760	3
6	F_{V6} F_{S6} F_{P6} F_{N6}	760	4

În urma acestor recoaceri se observă în eşantioane mai multe modificări structurale printre care şi apariţia unor faze noi, semnalate de unii autori în special pentru fontele cenuşii [2].

Vom reda mai jos observaţiile făcute pe baza studiului micrografic şi de microduritate a structurilor obţinute.

1. Prima modificare datorită tratamentului termic este feritizarea. Este cunoscut că ea se produce la fonte atît la încălziri sub A_{c_1}, cît şi la cele peste acest punct de transformare [3], [4]. La probele studiate de noi feritizarea a apărut în urma recoacerii la 600°C timp de 10 ore, fiind vizibilă doar pentru eşantionul notat F_{N_1}. O descompunere mai pronunţată a cementitei din perlită se observă la încălzirile la temperatura de 680°C.

Prin menţinerea timp de 6 ore la această temperatură, se feritizează aproape complet proba F_N (cea mai puternic deformată), parţial proba F_V (cea mai puţin deformată) şi într-un grad intermediar probele F_S şi F_P (a se compara fig. 3, 4, 5, 6).

Probele notate *3* şi *4*, din tabela 1, încălzite timp de 21 respectiv 30 ore, prezintă o feritizare mult mai avansată. Decalajul însă în gradul de feritizare se păstrează şi la recoacerea mai îndelungată a probelor la această temperatură, precum şi la încălzirea lor peste A_{c_1}.

La tratamentele termice peste A_{c_1} şi anume la 760°C, procesul are aceeaşi gradaţie, cu diferenţa că aici feritizarea se realizează aproape complet, pentru toate eşantioanele, după 4 ore. La un timp de menţinere de numai 3 ore feritizarea este completă pentru F_N iar, la celelalte tipuri de eşantioane mai apare puţină perlită crescînd cantitativ în acelaşi sens ca mai sus, spre F_V. Ceea ce considerăm interesant de remarcat este faptul, că pentru toate aceste cazuri, influenţa gradului anterior de deformare plastică se manifestă categoric, probele deformate plastic mai mult, feritizîndu-se mereu, cel mai puternic şi cu o viteză mai mare. El poate fi explicat făcîndu-se apel la unele legi ale difuziei şi autodifuziei, ansamblu de fenomene în care se încadrează şi feritizarea. După cum au arătat unii cercetători, vitezele de difuzie şi autodifuzie cresc sub influenţa deformaţiilor;

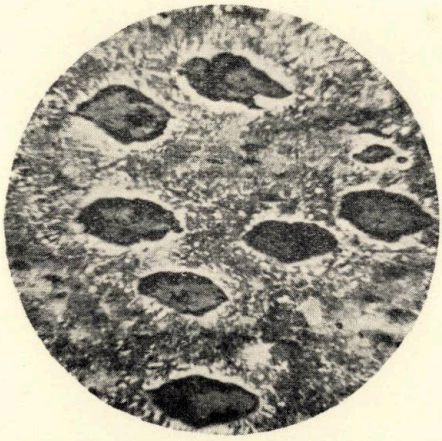


Fig. 1. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_V — după încălzirea la 250°C —3 h; atac nital 2%; × 100.

Fig. 2. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_N — după încălzirea la 250°C — 3 h; atac nital 2%; × 100.

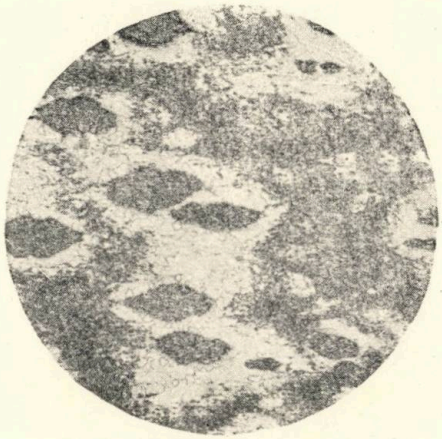


Fig. 3. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{V2} — după recoacerea la 680°C —6 h; atac nital 2%; × 100.

Fig. 4. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{S2} — după recoacerea la 680°C —6 h; atac nital 2%; × 100.

Fig. 5. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{P2} — după recoacerea la 680°C —6 h; atac nital 2%; × 100.

Fig. 6. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{N2} — după recoacerea la 680°C —6 h; atac nital 2%; × 100.

(Fig. 3 – 6 – Se observă creșterea treptată a gradului de feritizare o dată cu mărirea gradului de reducere la laminare al fontelor cu grafit nodular).

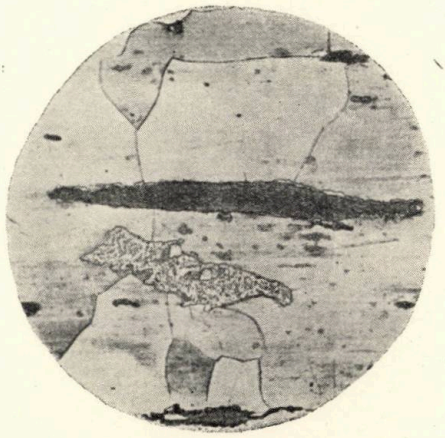


Fig. 7. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{N6} — după recoacerea la 760°C —4 ore; atac nital 2%; × 500.
Se observă dispariția completă a perlitei din jurul eutecticului fosforos

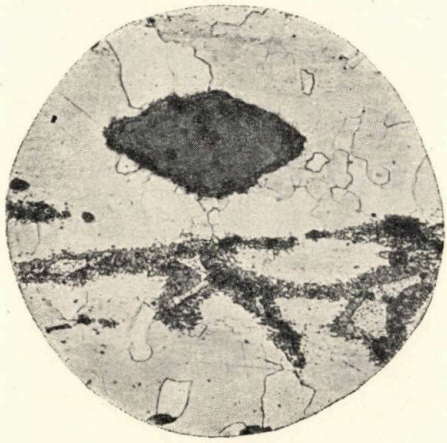


Fig. 8. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{V6} — după recoacerea la 760°C —4 h; atac nital 2%; × 200.
Se observă resturi de perlită în jurul eutecticului fosforos.

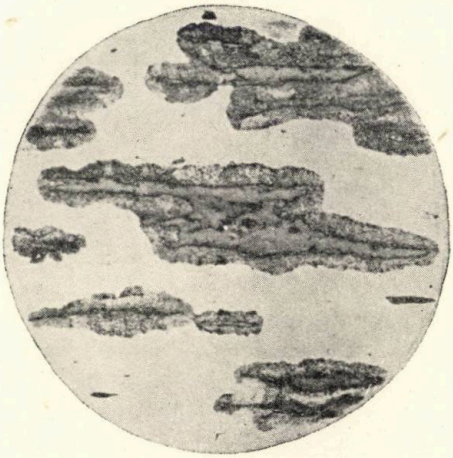


Fig. 9. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{N6} — după recoacerea la 760°C —4 h; ușor atac cu nital 2%; ×200.
Se observă faza X' în jurul grafitului deformat.

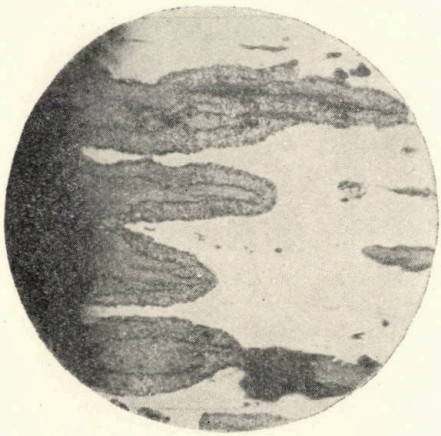


Fig. 10. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{P6} — după recoacerea la 760°C —4 h; ușor atac cu nital 2%; ×200.
Se observă formareași pătrunderea fazei X' de-a lungul grafitului deformat, în contact cu suprafața probei

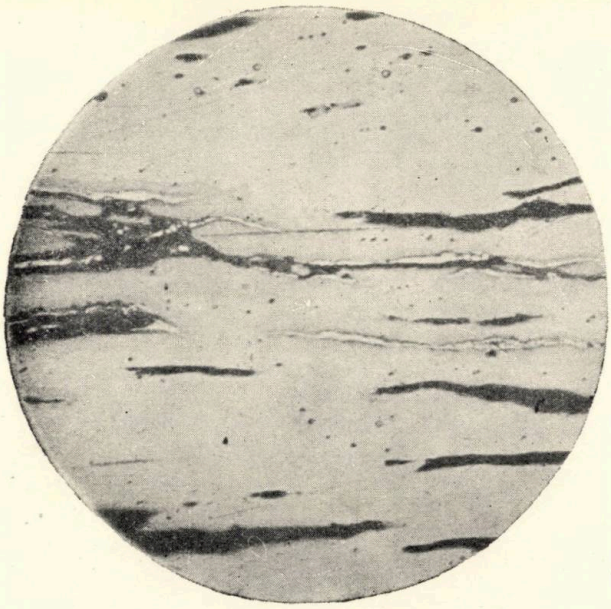


Fig. 11. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{N4} — după recoacerea la 680°C —30 h; neatacat; ×200.
Se observă fazele *X* şi *X'*.

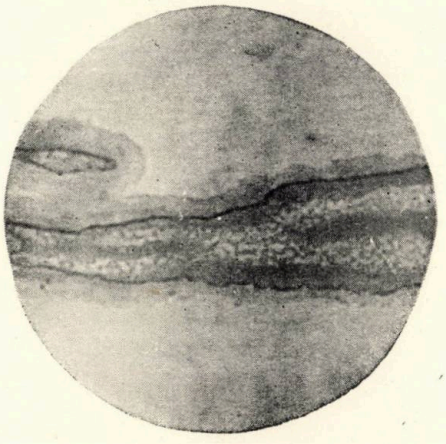


Fig. 12. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{N4} — după recoacerea la 680°C —30 h; neatacat; × 100.
Se observă faza *X* şi mult mai clar faza *X'*.

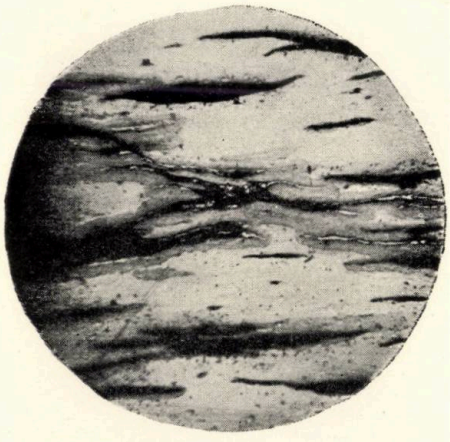


Fig. 13. — Microstructura fontei cu grafit nodular laminate — F_{N2} — după recoacerea la 680°C —6 h; neatacat; × 500.
Se observă apariţia fazei *X* în interiorul grafitului de format şi a fazei *X'*, în jurul grafitului.

pe baza acestei considerații credem că ar putea fi lămurită și facilitarea feritizării pentru fontele care au fost mai puternic laminate.

Din cercetarea microstructurii probelor studiate, se poate conchide că viteza și gradul de feritizare al fontei cu grafit nodular laminate sînt strîns legate de mărimea deformației plastice și anume cresc cu aceasta.

2. Observînd microscopic la diferite eșantioane, regiunile de concentrare a perlitei rămase nedescompuse, se constată că ele se plasează în special în jurul eutecticului fosforos. Atunci cînd întreaga masă s-a feritizat, puțina perlită rămasă, înconjură eutecticul fosforos (fig. 8). În condiții similare de tratament termic proba F_N, laminată puternic, s-a feritizat însă complet iar eutecticul fosforos a rămas în mijlocul unei mase feritice (fig. 7).

Acest efect, de împiedicare a descompunerii cementitei și a difuziei carbonului, exercitat de ferita din perlită, aliată cu fosfor pînă la limita de saturație, așa cum se află ea în preajma eutecticului fosforos, a fost remarcat la absolut toate eșantioanele și el confirmă și pentru fontele laminate, cele observate pentru unele fonte cu grafit nodular de către L. I. Vascenko și M. A. Golovan [5].

Trebuie să remarcăm însă că în condițiile probelor care au suferit o laminare se manifestă în mod contradictoriu două tendințe : cea de descompunere a perlitei, ca urmare a deformației plastice și aceea de păstrare a perlitei, ca o consecință a prezenței eutecticului fosforos.

Astfel, în cazul probelor puternic laminate precumpănește prima tendință, fiind parțial sau total anihilată acțiunea de frînare a descompunerii perlitei, exercitată de către eutecticul fosforos ; pentru probele care au fost supuse numai unei ușoare deformări situația este inversă.

3. La fontele tratate termic un timp mai îndelungat, s-a observat un nou constituent structural, a cărui apariție a fost de curînd semnalată de F. I. Tavadze și I. A. Bairamașvili la fonta cenușie [2] și care a fost denumit constituentul (sau faza după autorii citați) X'.

Constituentul X' a apărut în jurul grafitului și a fost pus în evidență prin atacul cu nital (fig. 9). La observarea eșantionului prin simplă lustruire, prezența lui se remarcă doar ca o ușoară umbră. Atacarea sa, se realizează mult mai repede decît aceea a feritei. Din această cauză în micrografiile prezentate în care el este observat, grăunții feritei nu sînt puși în evidență (faptul este explicabil prin timpul extrem de scurt de atac al eșantionului).

Constituentul X' apare în fontele laminate după ce feritizarea a ajuns în fază aproape finală și crește apoi cantitativ cu menținerea la temperatură ridicată, precum și cu urcarea temperaturii de recoacere. Cele mai mari cantități din acest constituent au fost întîlnite la probele laminate mai puternic și bineînțeles pentru un același tip de eșantioane, la cele recoapte la temperaturi mai ridicate și cu timpi de menținere mai mari.

Apariția constituentului X' se prezintă ca un fenomen de suprafață : el se formează în special în jurul grafitului care a avut contact cu suprafața eșantionului (fig. 10).

Ținînd seama de acest fapt se înțelege din ce cauză la fonta nodulară, laminată puternic (adică la acea fontă la care, pe o secțiune oarecare,

există probabilitatea de a întîlni numărul cel mai mare de formaţiuni grafitice) apare cea mai mare cantitate din acest constituent.

Încercările de microduritate au arătat pentru constituentul X' un $H_{\mu v} = 340-384$ kg/mm^2 adică o microduritate ceva mai mare decît a perlitei din acelaşi eşantion ($H_{\mu v} = 303-345$ kg/mm^2). Faptul ridică probleme în ceea ce priveşte natura acestui constituent în compunerea căruia în afară de oxizi de fier intră probabil şi alte faze formate din combinarea unor elemente din metal cu cele din atmosferă.

4. În eşantioanele cercetate s-a mai constatat apariţia unui al doilea constituent pe care autorii citaţi mai sus l-au observat numai în cazul fontei cenuşii cu grafit lamelar denumindu-l X. Constituentul X, de un aspect alb, strălucitor, observabil în figurile 11 şi 12, este întotdeauna înconjurat de X' şi înlocuieşte parţial sau total grafitul, păstrînd forma pe care acesta a avut-o. Nu am întîlnit acest constituent decît la probele laminate, cu cel mai mare grad de deformare ($\Delta H = 79$).

Putem presupune că apariţia constituentului X este legată de forma grafitului, deoarece el a fost găsit numai în fontele cenuşii şi în cele nodulare laminate puternic, adică în acele fonte în care grafitul are un aspect aproape sau complet lamelar. Ca şi în cazul precedent, şi constituentul X este condiţionat de apropierea de margine (spre interiorul eşantionului dispare) însă trebuie remarcat faptul, că am întîlnit înlocuirea prin X şi a unor formaţiuni de grafit care nu erau în contact cu suprafaţa.

Constituentul X apare în cantitate cu atît mai mare cu cît temperatura şi durata de menţinere la recoacere au fost mai mari. La un timp de menţinere mai scurt (6 ore la 680°C — F_{N_2}) constituentul X nu este înlocuit complet ci doar parţial, grafitul căpătînd un aspect granulos (fig. 13).

Duritatea lui este mai mică ($H_{\mu v}$ — 186—194 kg/mm^2) decît a feritei din acelaşi eşantion ($H_{\mu v} = 203-223$ kg/mm^2) deşi după aspectul său ne-am aştepta ca el să aibă o duritate ridicată.

Natura acestui constituent este probabil legată tot de formarea produselor de oxidare.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОТЖИГА ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы рассматривают структурные изменения, имеющие место в прокатанных чугунах с шаровидным графитом. Исследуется чугун с шаровидным графитом, подвергшийся четырем различным степеням обжатия при прокатке. Отжиг производился ниже A_{c_1} (680°C) и выше A_{c_1} (760° C) при различном времени выдержки, причем было установлено:

1. Испытания образцов с одинаковой структурой металлической массы показали, что при одинаковой термообработке получаются различные степени ферритизации, причем самую высокую имеют прокатанные образцы с наибольшим обжатием.

2. Присутствие фосфористой эвтектики тормозит распад близлежащего перлита, однако это влияние частично или полностью устраняется сильной склонностью прокатанных чугунов к ферритизации.

3. На отдельных поверхностных участках, отмечено появление новой фазы — X' —, окружающей графит и имеющей большую, чем перлит микротвердость ($H_{\mu v} = 340 — 384$ кг/мм^2). Ее количество возрастает со степенью отжатия при прокатке образца, а также и с температурой и продолжительностью отжига.

4. Также на отдельных поверхностных участках, но лишь на образцах, прокатанных на $\Delta H = 79\%$ была отмечена еще одна фаза — X — блестяще-белая, частично или полностью замещающая графит; она окружена фазой X' и имеет меньшую, чем феррит микротвердость ($H_{\mu v} = 186 — 194$ кг/мм^2).

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом — F_V — после прогрева до 250°С, с выдержкой в течение 3 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×100.

Рис. 2.— Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом—F_N— после нагрева до 250°С, с выдержкой в течение 3 часов; травление 2% спиртным раствором азотной кислоты; ×100.

Рис. 3.—Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{V_2}— после отжига при 680°С, в течение 6 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×100.

Рис. 4.—Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{S_2}— после отжига при 680°С, в течение 6 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×100.

Рис. 5.—Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_2}— после отжига при 680°С, в течение 6 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×100.

Рис. 6.—Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_2}— после отжига при 680°С, в течение 6 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; × 100. От рис. 3 до рис. 6 заметно постепенное повышение степени ферритизации одновременно с увеличением степени обжатия при прокатке чугунов с шаровидным графитом.

Рис. 7.—Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_6}— после отжига при 760°С, в течение 4 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×500. Полное исчезновение перлита вокруг фосфористой эвтектики.

Рис. 8.— Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{V_6}— после отжига при 760°С, в течение 4 часов; травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×200.

Рис. 9.— Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_6}— после отжига при 760°С, в течение 4 часов; легкое травление 2 % спиртным раствором азотной кислоты; ×200. Заметна фаза X' вокруг деформированного графита.

Рис.10.— Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{P_6}— после отжига при 760°С, в течение 4 часов; легкое травление 2 % спиртным раствором

азотной кислоты ×200. Заметно образование и внедрение фазы X' вдоль деформированного графита на контакте с поверхностью образца.

Рис. 11. — Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_4} — после отжига при 680°С, в течение 30 часов; нетравленный; ×200. Заметны фазы X и X'.

Рис. 12. — Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_4} — после отжига 680°С, в течение 30 часов; нетравленный; ×100. Заметны фаза X и, гораздо более ясно фаза X'.

Рис. 13. — Микроструктура прокатанного чугуна с шаровидным графитом —F_{N_2} — после отжига при 680°С, в течение 6 часов, нетравленный; × 500. Заметно появление фазы X внутри деформированного графита и фазы X' вокруг графита.

TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DE RECUIT DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE PLASTIQUEMENT DÉFORMÉES

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient dans ce travail les transformations structurales qui ont lieu dans les fontes à graphite nodulaire laminées. On a utilisé une fonte à graphite nodulaire laminée à quatre degrés différents de réduction. On a fait des traitements de recuit au-dessous de A_{c_1}(680°C) et au-dessus de A_{c_1}(760°C) avec des durées de traitement différentes. On a obtenu les résultats suivants :

1. Pour des échantillons ayant une même structure de la masse métallique, on obtient, par le même traitement thermique, des ferritisations variées, la plus forte correspondant à l'éprouvette laminée au degré le plus élevé de déformation plastique.

2. La présence de l'eutectique phosphoreux freine la décomposition de la perlite à son voisinage immédiat, mais cette action est annihilée, partiellement ou totalement, par la forte tendance à la ferritisation des fontes laminées.

3. On a signalé, dans les portions de surface, l'apparition d'un nouveau constituant — X' —qui entoure le graphite et dont la microdureté est plus grande que celle de la perlite ($H_{\mu v}$ = 340—384 kg/mm²). La quantité de X' croît avec le degré de réduction par laminage de l'échantillon, avec la température et avec la durée du recuit.

4. Toujours dans les portions de surface, mais seulement dans les éprouvettes laminées avec ΔH = 79%, un second constituant — X — a été signalé, dont l'aspect est blanc et brillant, qui remplace partiellement ou totalement le graphite ; il apparaît entouré du constituant « X' » et possède une microdureté inférieure à celle du ferrite ($H_{\mu v}$ = 186—194 kg/mm²).

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — F_V — après chauffage à 250°C pendant 3 h ; attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 2. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — F_N — après chauffage à 250°C pendant 3 h ; attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 3. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fv_2 — après recuit à 680°C, pendant 6 h ; attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 4. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fs_2 — après recuit à 680°C, pendant 6 h ; attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 5. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fp_2 — après recuit à 680°C, pendant 6 h ; attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 6. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fn_2 — après recuit à 680°C, pendant 6 h ; attaque au nital 2% ; 100 ×. (Sur les figures 3 à 6, on remarquera l'accroissement progressif du degré de ferritisation en même temps que celui du degré de réduction par laminage des fontes à graphite nodulaire).

Fig. 7. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fn_6 — après recuit à 760°C, pendant 4 h ; attaque au nital 2% ; 500 ×. (On remarquera la disparition complète de la perlite autour de l'eutectique phosphoreux).

Fig. 8. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fv_6 — après recuit à 760°C, pendant 4 h ; attaque au nital 2% ; 200 ×. (On remarquera des restes de perlite autour de l'eutectique phosphoreux).

Fig. 9. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fn_6 — après recuit à 760°C, pendant 4 h ; légère attaque au nital 2% ; 200 ×. (On remarquera la phase X' autour du graphite déformé).

Fig. 10. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fp_6 — après recuit à 760°C pendant 4 h ; légère attaque au nital 2% ; 200 ×. (On remarquera la formation et la pénétration de la phase X' le long du graphite déformé au contact de la surface de l'éprouvette).

Fig. 11. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fn_4 — après recuit à 680°C pendant 30 h ; non attaqué ; 200 ×. (On remarquera les phases X et X').

Fig. 12. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fn_4 — après recuit à 680° pendant 30 h ; non attaqué ; 100 ×. (On remarquera la phase X et, beaucoup plus clairement, la phase X').

Fig. 13. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire laminée — Fn_2 — après recuit à 680°C pendant 6 h ; non attaqué ; 500 ×. (On remarquera l'apparition de la phase X à l'intérieur du graphite déformé et de la phase X' autour du graphite).

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cornea, Şt. Zămîrcă, Studii şi cercetări de metalurgie, **III**, 451 (1958).
2. Ф. И. Табадзе, И. А. Байрамашвили, Литейное производство, **11**, 18 (1958).
3. I. E. Kontorovici, *Tratamentul termic al oţelului şi fontei*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1953, 530.
4. K. I. Vascenko şi L. Sofroni, *Fonta cu grafit nodular*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1957, 314–315.
5. К. И. Васченко, Литейное производство, 7 (1956).

CERCETĂRI ASUPRA UNOR ATMOSFERE DE SINTERIZARE PENTRU PRODUSE FEROASE, BAZATE PE ARDEREA INCOMPLETĂ A GAZULUI METAN

DE

G. DAN, A. PROTOPOPESCU şi O. ŞTEFAN

1. **Obiectul lucrării.** În studii anterioare [2], [3] s-a încercat utilizarea gazului metan ca atmosferă de sinterizare pentru produse poroase cu bază de fier. S-a urmărit procesul de difuziune al carbonului în funcţie de temperatura şi durata sinterizării prin determinarea adîncimii stratului, a modului de legare al carbonului şi al fineţei şi distribuţiei constituenţilor rezultaţi. Scopul practic al studiului a fost de a găsi anumite condiţii în care să se obţină constituenţi sau asociaţii de constituenţi cu bună rezistenţă la uzură şi preţ de cost scăzut.

Dintre dificultăţile întîlnite în utilizarea gazului metan trebuie semnalate depunerile de negru de fum, care fac nesigură şi nereproductibilă difuziunea carbonului şi variaţii mari de volum — umflări — datorită îmbogăţirii în carbon ; cum difuziunea carbonului este puternic influenţată de porozitate [2], micile variaţii de porozitate din comprimat accentuează neomogeneitatea produsului sinterizat ; pe de altă parte, efectul inevitabil de cementare, nu este întotdeauna de dorit.

Întrucît însă — pentru ţara noastră — gazul metan constituie o materie primă uşor accesibilă, s-a căutat să se modifice compoziţia gazului aşa încît inconvenientele semnalate mai sus să fie înlăturate.

În general, atmosferele de sinterizare pentru pulberi feroase pot fi împărţite în cinci grupe mai importante [8]:

1. *Oxidante* : Aer, bioxid de carbon, vapori de apă.
2. *Reducătoare* : Hidrogen, oxid de carbon, metan, amoniac cracat.
3. *Carburante* : Oxid de carbon, metan, propan, alte hidrocarburi.
4. *Inerte* : Vacuum, heliu, argon, azot.
5. *Nitrurante* : Amoniac.

Această grupare este determinată de influenţa pe care diversele atmosfere o au asupra produselor ce se sinterizează.

Efectul diverselor amestecuri din aceleaşi gaze poate fi diferit. Astfel amestecuri de oxid de carbon şi bioxid de carbon pot fi reducătoare, carburante, decarburante sau chiar oxidante. Modul de acţiune depinde de compoziţia amestecului de gaze, temperatura de sinterizare şi materialul care este supus sinterizării.

Atmosfere oxidante sînt rar întrebuinţate pentru produse feroase şi anume în anumite cazuri; la temperaturi scăzute, au ca scop eliminarea lubrifianţilor.

Atmosferele inerte sînt în general scumpe şi de aceea puţin întrebuinţate.

Atmosferele nitrurante folosesc la sinterizarea oţelurilor inoxidabile sau a oţelurilor bogate în crom.

Atmosferele reducătoare sînt cele mai întrebuinţate. Hidrogenul este o atmosferă ideală, dar fiind scump, se utilizează numai în cazuri speciale. Amoniacul cracat este potrivit în numeroase aplicaţii, dar nu este, în mod special, ieftin.

Atmosfere cu o gamă largă de acţiuni se pot obţine din amestecuri de aer cu gaze hidrocarbonate în generatori de gaz, prin ardere incompletă; căldura suplimentară trebuie furnizată în cazul amestecurilor în care apar reacţii endoterme [7], [6], [4].

În ceea ce priveşte preţul de cost, gazul metan este de peste 100 de ori mai ieftin decît hidrogenul; costul buteliilor de hidrogen, întreruperile inerente aprovizionării de la uzine speciale, precum şi limitele de explozie mult mai largi sînt încă factori care limitează folosirea hidrogenului.

În studiul de faţă, s-a cercetat influenţa unor amestecuri variabile de gaz metan şi aer arse, asupra sinterizării unor comprimate din pulbere de fier electrolitic.

2. **Materiale şi metode.** Instalaţia întrebuinţată este schiţată în figura 1.

Gazul metan şi aerul în proporţii măsurate de debitmetrele R_G şi R_A, trec în spaţiul de amestecare T_a, realizat dintr-un tub de oţel de un ţol şi lung de un metru, umplut cu strunjitură de oţel, şi intră în cuptorul tubular C_c — în care au loc reacţiile dintre gaz metan şi aer. Cuptorul C_c este încălzit printr-o rezistenţă tubulară de silit în interiorul căreia se găseşte un tub de porţelan umplut cu mangal granulat la 3—5 mm [5]; tot în interiorul acestui tub este introdus un termocuplu platin — platin-rodiat legat la un regulator automat de temperatură. Pentru eliminarea umidităţii gazele rezultate din reacţie trec printr-un condensator C şi prin vasele de uscare cu hidrat de potasiu, clorură de calciu şi pentoxid de fosfor.

Înainte şi după trecerea gazelor prin cuptorul de sinterizare, C_s, prin robinetele cu trei căi R_i şi R_s se pot lua probe de gaz pentru analiză.

Analiza de gaze s-a efectuat cu ajutorul unui aparat Orsat, prevăzut cu vase de absorbţie. S-a întrebuinţat hidroxid de potasiu pentru bioxid de carbon, pirogalol pentru oxigen, clorură cuproasă amoniacală pentru oxid de carbon şi trecere peste spirală incandescentă de platin cu exces de aer, pentru hidrogen şi gaz metan (bioxidul de carbon rezultat prin arderea gazului metan este absorbit în soluţie de hidrat de potasiu); azotul rezultă prin diferenţă [1], [4].

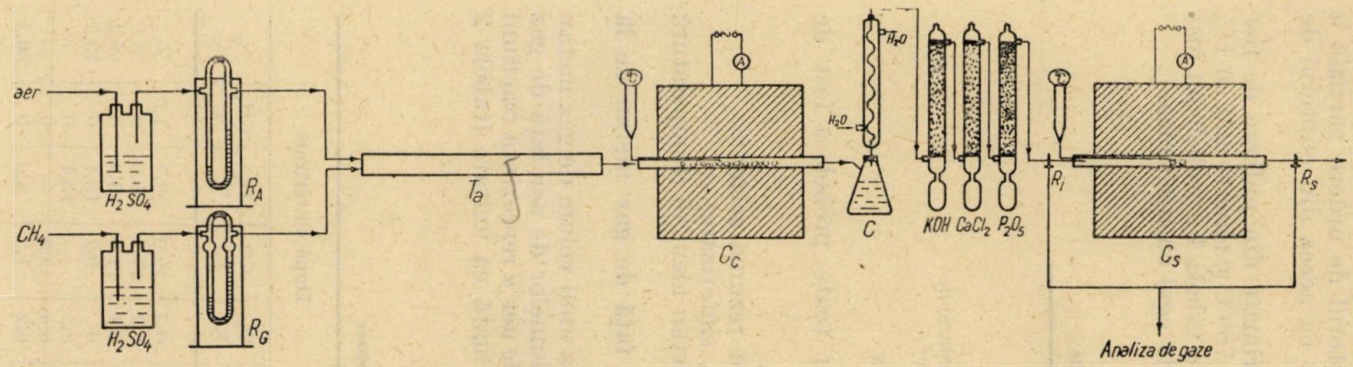


Fig. 1. — Instalație de sinterizare în atmosferă de gaz metan parțial ars.

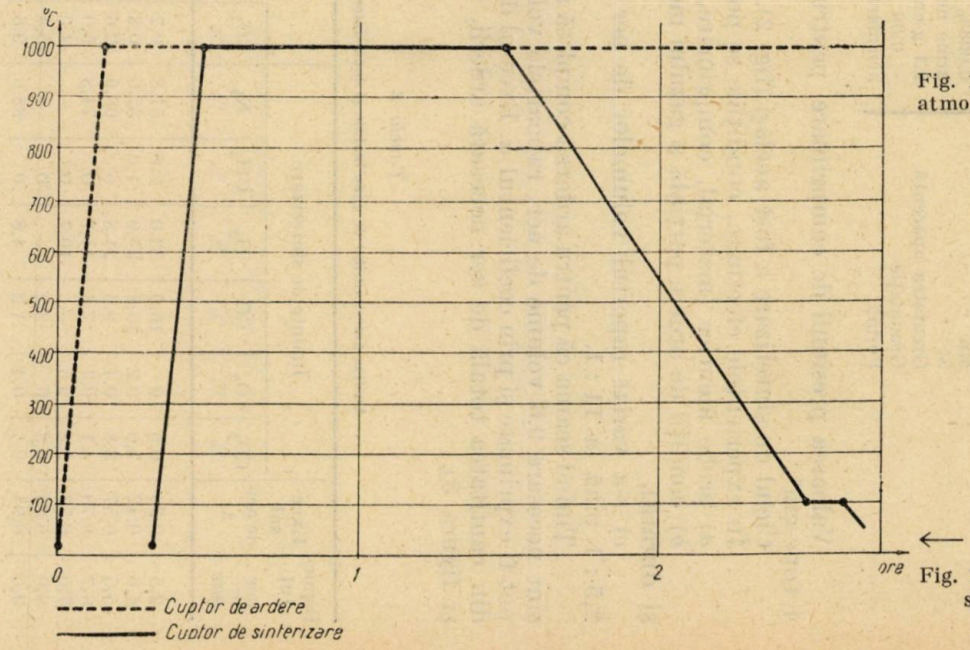


Fig. 2. — Ciclul de sinterizare în atmosferă de gaz metan parțial ars.

3. **Condiţii de lucru.** În vederea realizării unui amestec stabil de gaze în cuptorul de sinterizare, temperatura în cuptorul de ardere parţială a gazului metan, a fost ţinută la aceeaşi valoare cu aceea din cuptorul de sinterizare (1050°C).

Probele supuse sinterizării au fost comprimate din pulbere de fier electrolitic recoaptă în atmosferă de hidrogen la 780°C şi amestecată cu 1% glicerină. Caracteristicile pulberii sînt indicate în tabela 1; probele au fost cilindrice cu diametrul de 10 mm şi aproximativ egal cu înălţimea.

Tabela 1

Caracteristicile pulberii de fier electrolitic

Analiză chimică	
Pierderi în hidrogen	0,1%
Mn	0,008%
Si	urme nedozabile
Greutatea aparentă	2,1 g/cm³
Granulaţie	< 0,06
Formă	aciculară

Valoarea presiunii de comprimare pentru toate probele a fost de 4 tone/cm².

Ciclul de sinterizare a fost acelaşi (fig. 2).

În experienţele efectuate, condiţiile se pot rezuma astfel:

a) probe identice (material, comprimare, sinterizare),

b) condiţii de ardere parţială a gazului metan identice (temperatură şi durată),

c) s-a variat raportul volumelor de aer faţă de gaz metan de la 2,5 : 1 pînă la 11 : 1.

Ţinînd seama că pentru arderea completă a unui volum de gaz metan sînt necesare 9,6 volume de aer, rapoartele volumelor de aer faţă de gaz pot fi exprimate şi prin coeficientul α. Excesul de aer α reprezintă fracţiuni din cantitatea totală de aer necesară arderii, luată ca unitate (tabela 2 şi figura 3).

Tabela 2

Analiza amestecurilor de gaze înainte şi după sinterizare

Raportul aer/gaz	Excesul de aer α	Înainte de sinterizare						După sinterizare					
		CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
2,5	0,26	0,5	0	16,0	33,0	2,0	51,8	0,2	0,2	19,0	32,7	1,0	50,7
4,0	0,42	2,0	0,2	13,8	27,9	1,0	57,0	0,8	0,2	17,2	26,0	0	58,0
5,5	0,57	3,8	0,4	9,6	21,8	0	68,9	2,6	0,4	11,0	19,9	0	69,4
6,7	0,70	4,1	0,4	7,6	14,7	0	74,3	5,0	0	9,2	15,1	0	73,2
7,0	0,73	5,8	0,6	—	10,7	0	—	4,0	0,4	—	13,1	0	—
8,0	0,83	6,8	0	3,2	—	0	—	5,4	0,6	3,2	—	0	—
9,0	0,94	9,4	0,4	1,2	4,8	0	88,0	9,6	0,2	1,3	5,0	0	86,3

Probele, din pulbere de fier electrolitic, au fost sinterizate în atmosfere rezultate prin arderea gazului în condițiile arătate mai sus, celelalte condiții rămînînd aceleași.

S-a cercetat aspectul și microstructura probelor, duritatea și variația de volum și greutate.

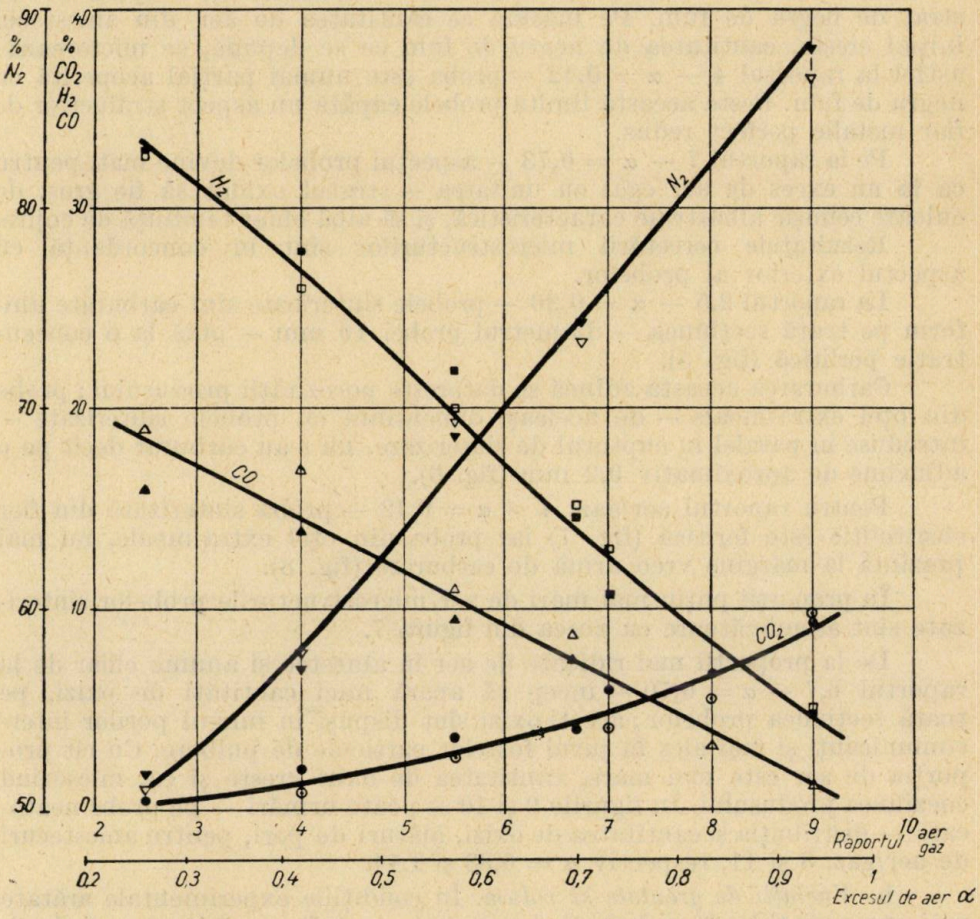


Fig. 3. — Variația compoziției atmosferelor de sinterizare funcție de excesul de aer în gaz metan (semnele pline reprezintă valorile înainte de sinterizare, celelalte, după).

4. **Rezultate.** Compozițiile atmosferelor în care s-au efectuat sinterizările, în funcție de diversele amestecuri întrebuințate, pot fi urmărite în tabela 2 și pe curbele din figura 3.

Din valorile determinate se poate observa că, practic nu a variat compoziția amestecului de gaze înainte și după sinterizare; faptul este explicabil întrucît temperatura de ardere parțială a gazului metan a fost menținută la aceeași valoare în temperatura de sinterizare.

a. *Aspecte exterioare şi microstructuri.* Aspectele caracteristice ale probelor sinterizate în diverse atmosfere pot fi observate în figura 4.

În condiţiile de lucru folosite —1050°C şi timp o oră — condiţii care reprezintă valori obişnuite pentru sinterizarea probelor de fier, aspectul pune în evidenţă acţiunea atmosferei.

La un raport scăzut 2,5 — $\alpha = 0{,}26$ — probele se acoperă cu un strat de negru de fum. Pe măsură ce cantitatea de aer din amestecul iniţial creşte, cantitatea de negru de fum ce se depune, se micşorează; astfel la raportul 4 — $\alpha = 0{,}42$ — proba este numai parţial acoperită cu negru de fum. Peste această limită probele capătă un aspect strălucitor de fier metalic perfect redus.

Pe la raportul 7 — $\alpha = 0{,}73$ — aspectul probelor devine mat, pentru ca la un exces de aer egal cu unitatea — stratul oxidat să fie gros, de culoare cenuşie albăstruie caracteristică, şi să aibă chiar tendinţă de cojire.

Rezultatele cercetării microstructurilor sînt în concordanţă cu aspectul exterior al probelor.

La raportul 2,5 — $\alpha = 0{,}26$ — probele sinterizate sînt carburate uniform pe toată secţiunea — diametrul probei 10 mm — pînă la o concentraţie perlitică (fig. 5).

Carburarea aceasta adîncă se datoreşte porozităţii produsului; probe din oţel extra-moale — de aceleaşi dimensiuni cu probele sinterizate — introduse în paralel în cuptorul de sinterizare, nu s-au carburat decît pe o adîncime de aproximativ 0,2 mm (fig. 6).

Pentru raportul aer/gaz, 4 — $\alpha = 0{,}42$ — proba sinterizată din fier electrolitic este feritică (fig. 7) iar proba din oţel extra-moale, nu mai prezintă la margine vreo urmă de carburare (fig. 8).

În proporţii puţin mai mari de aer, microstructurile probelor sinterizate sînt asemănătoare cu aceea din figura 7.

De la proporţii mai ridicate de aer în amestec şi anume chiar de la raportul 6,7 — $\alpha = 0{,}70$ — încep să apară mici cantităţi de oxizi, pe toată secţiunea probelor; aceşti oxizi sînt dispuşi în lungul porilor intercomunicanţi şi mai ales în jurul fostelor particule de pulbere. Cu cît proporţia de aer este mai mare, cantitatea de oxizi creşte şi ea, micşorînd coeziunea produsului. În figurile 9 şi 10 se poate urmări — pe probe neatacate — distribuţia şi cantitatea de oxizi, alături de pori, pentru amestecuri de aer/gaz, 8 şi 11, respectiv $\alpha = 0{,}83$ şi 1,14.

b. *Variaţii de greutate şi volum.* În condiţiile experimentale arătate mai sus variaţiile de volum şi de greutate pot fi urmărite în tabela 3.

Curba din figura 11 arată variaţia micşorării şi măririi de greutate exprimate în procente.

Pînă la raportul aer/gaz 6,7 se poate observa o micşorare a greutăţii prin sinterizare datorită eliminării lubrifiantului şi efectului de reducere. Pentru probe sinterizate în atmosfera corespunzătoare amestecului aer/gaz 2,5, micşorarea procentuală de greutate este sensibil mai mică, deoarece carburarea produce o variaţie de greutate de sens invers. Peste limita aer/gaz 6,7 apare o creştere bruscă de greutate în cursul sinterizării, datorită oxidării.

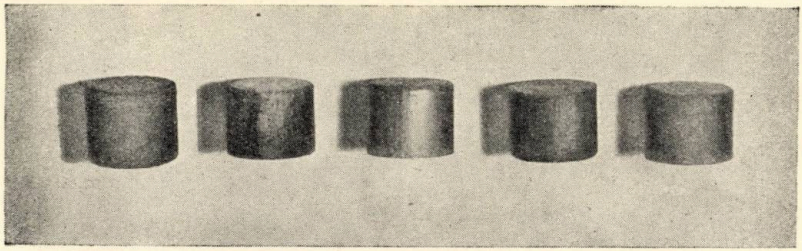


Fig. 4. — Aspectul probelor pentru amestecuri aer/gaz metan 2,5; 4,0; 5,5; 7,0; 9,0; respectiv $\alpha = 0{,}26$; 0,42; 0,57; 0,73 şi 0,94.

Fig. 5. — Microstructura unei probe sinterizată într-o atmosferă rezultată prin arderea incompletă a amestecului aer/gaz metan 2,5 — $\alpha = 0{,}26$. Atac nital. Mărire 250 : 1.

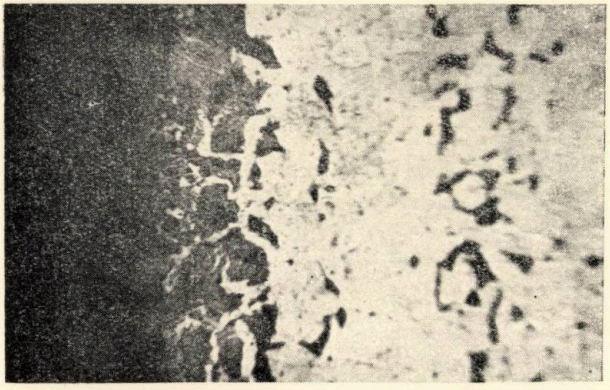


Fig. 6. — Microstructura unei probe din oţel extra moale tratată în aceleaşi condiţii cu proba din figura 5. Atac nital. Mărire 100 : 1.

Fig. 7. — Microstructura unei probe sinterizată într-o atmosferă rezultată prin arderea incompletă a amestecului aer/gaz metan 4 — α = 0,42. Atac nital. Mărire 250 :1.

Fig. 8. — Microstructura unei probe din oţel extra moale tratată în aceleaşi condiţii cu proba din figura 7. Atac nital. Mărire 100 : 1.

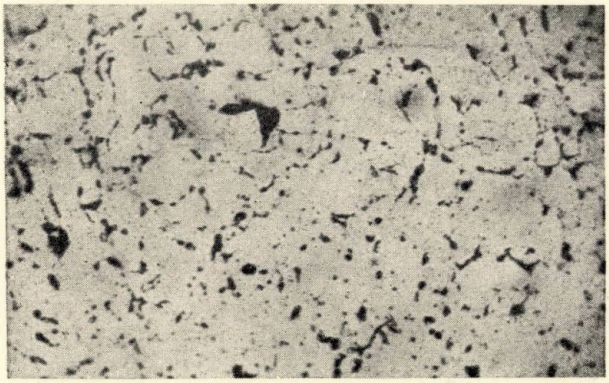


Fig. 9. — Aspectul microscopic al unei probe sinterizată într-o atmosferă rezultată prin arderea incompletă a amestecului aer/gaz metan 8 — α = 0,83. Neatacat. Mărire 250 : 1.

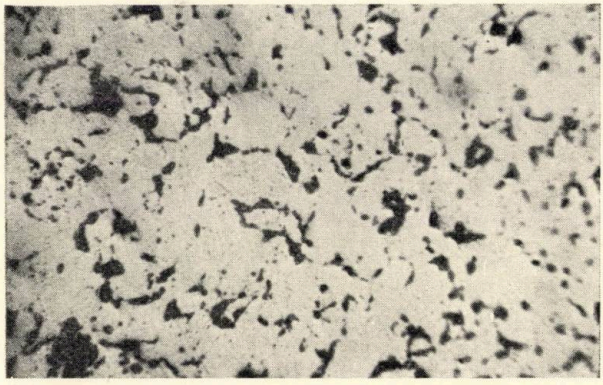


Fig. 10. — Aspectul microscopic al unei probe sinterizată într-o atmosferă rezultată prin arderea amestecului aer/gaz metan 11 — α = 1,14. Neatacat. Mărire 250 : 1.

Volumul probelor sinterizate prezintă o creștere de aproximativ 1,5% pentru raportul aer/gaz 2,5 corespunzător probelor carburate; pentru amestecuri mai bogate în gaz, probele suferă în cursul sinterizării o ușoară

Tabela 3

Variații de greutate și volum în cursul sinterizării în diverse atmosfere

Raportul aer/gaz	G_i greutate inițială g	G_f greutate finală g	$\frac{G_i - G_f}{G_i} \cdot 100$	V_i volum inițial cm³	V_f volum final cm³	i greutate specifică inițială g/cm³	f greutate specifică finală g/cm³
2,5	3,7605	3,7426	0,48	0,64	0,66	5,87	5,75
	3,8810	3,8716	0,24	0,66	0,68	5,88	5,66
4,0	3,7832	3,7308	1,40	0,66	0,65	5,73	5,73
	3,6381	3,5839	1,50	0,64	0,63	5,73	5,68
5,5	3,7746	3,7229	1,48	0,65	0,65	5,80	5,72
	3,6780	3,6288	1,35	0,64	0,63	5,74	5,76
6,7	3,8366	3,7600	2,00	0,64	0,64	5,95	5,87
	3,7358	3,6572	2,13	0,63	0,63	5,93	5,80
7,0	3,7658	3,8080	−1,13	0,64	0,63	5,88	6,04
	3,7817	3,8212	−1,05	0,66	0,64	5,73	5,97
8,0	3,7700	3,8036	−0,89	0,65	0,64	5,80	5,99
	3,7353	3,7667	−0,84	0,64	0,64	5,83	5,93
11,0	3,6718	3,7033	−0,86	0,63	0,63	5,82	5,89
	3,7727	3,8415	−1,85	0,65	0,65	5,80	5,90

contracție, de ordinul 1%. În atmosfere oxidante, pentru rapoarte aer/gaz mai bogate în aer decît 7, variația de volum este mai puțin sigură din cauza stratului exterior de oxizi și a eventualelor cojiri.

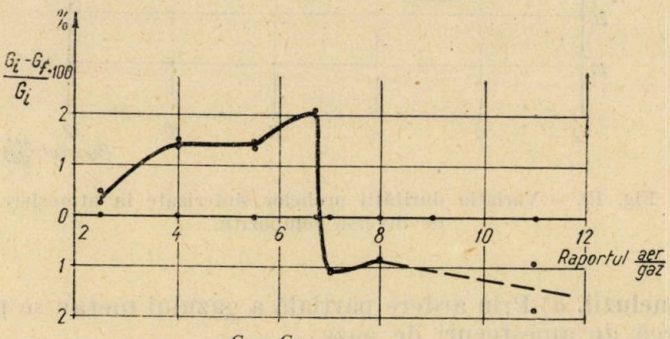


Fig. 11. — Variația $\frac{G_i - G_f}{G_i} \cdot 100$ pentru diverse compoziții ale atmosferei de sinterizare.

c. *Variații de duritate.* Variațiile de duritate pot fi urmărite în tabela 4 și curba din figura 12.

Se poate observa că în domeniul atmosferelor de sinterizare corespunzătoare rapoartelor aer/gaz cuprinse între 4 și 6,7 duritatea prezintă valori minime corespunzătoare fierului pur poros sinterizat.

Duritatea crescută pentru raportul 2,5 se datorește carburării.

La procente de aer mai mari de 6,7, duritatea creşte la început brusc şi apoi mai lent datorită cantităţii crescînde de oxizi.

Tabela 4

Variaţii de duritate în cursul sinterizării în diverse atmosfere

Raportul aer/gaz	Duritate H_B (2,5/31,2/20) kg/mm²	Raportul aer/gaz	Duritate H_B (2,5/31,2/20) kg/mm²
2,5	31,2 32,7	7,0	46,9 44,9
4,0	23,8 23,8	8,0	45,4 47,4
5,5	23,8 24,6	9,0	61,3
6,7	30,1 30,1	11,0	67,1 69,1

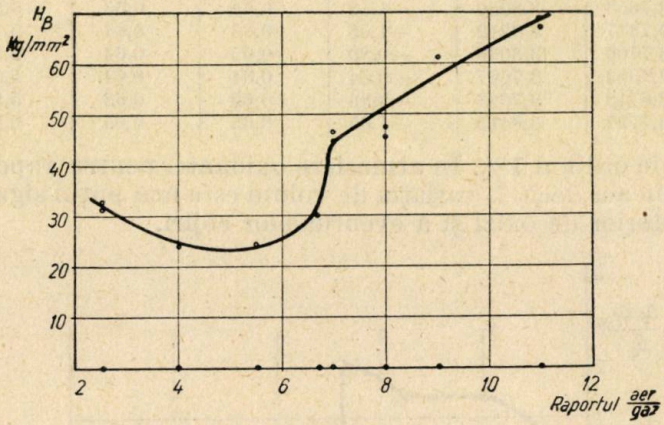


Fig. 12. — Variaţia durităţii probelor sinterizate în atmosfere de diverse compoziţii.

5. **Concluzii.** *a*) Prin ardere parţială a gazului metan se poate obţine o gamă largă de amestecuri de gaze.

Efectul acestor gaze asupra comprimatelor de pulbere de fier supuse sinterizării, arată că în domeniul de concentraţii corespunzător cracării cu un exces de aer $\alpha = 0{,}45-0{,}60$ (raportul aer/gaz 4,5—6,5) sinterizarea se produce fără efect de carburare sau oxidare; amestecurile de gaze sînt reducătoare, aspectul şi microstructurile probelor neprezentînd urme de oxizi.

Aceste amestecuri de gaze care sînt potrivite pentru sinterizarea produselor din pulberi de fier, prezintă în condiţiile arătate stabilitate de compoziţie, siguranţă în lucru şi preţ de cost scăzut.

Compoziţiile pot varia aşa cum arată tabela 5.

Tabela 5

Compoziţia amestecurilor de gaze recomandate pentru sinterizare

$\alpha = 0{,}45—0{,}60$

CO_2	2—4%
O_2	< 0,4%
CO	13—8%
H_2	28—18%
CH_4	⩽ 1%
N_2	57—70%

Aceste amestecuri pot constitui o atmosferă protectoare şi pentru încălzirea anumitor produse siderurgice în vederea tratamentelor termice.

b) Gazele mai bogate în oxigen şi bioxid de carbon produc oxidări.

La raportul aer/gaz 6,7 produsele sinterizate au aspect strălucitor, iar oxizii sînt în cantitate mică, fini şi uniform distribuiţi.

Ar fi interesant de făcut o analizare sistematică a proprietăţilor acestor produse în vederea cercetării comportării lor ca materiale pentru cuzineţi sau influenţa acestor oxizi asupra comportării la cald a produselor.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕР, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА (МЕТАНА) НА СПЕКАНИЕ ПРЕССОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОРОШКОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящем исследовании рассматривается влияние атмосфер, полученных в результате частичного сгорания различных смесей природного газа и воздуха, на спекание прессованных порошков электролитического железа.

Производились опыты спекания при изменении соотношений объемов воздуха к природному газу от 2,5:1 до 11:1, причем остальные условия остаются постоянными.

Получился широкий диапазон смесей газов различных составов, контролированных путем химического анализа, в которых образцы спекались при одинаковых значениях температуры, времени, скоростей нагрева и охлаждения.

За ходом спекания следили путем наблюдений над внешним видом, микроструктурой, твердостью, изменением веса и объема образцов.

В области концентрации, соответствующей избытку воздуха $\alpha = 0{,}45—0{,}60\%$ соотношение воздух (природный газ 4,5—6,5), спекание происходит без явления обуглероживания или окисления. Пределами концентраций этих смесей является: 2—4% CO_2, 0,4% O_2, 13—8% CO, 28—18% H_2, 1% CH_4, 57—70% N_2. В условиях, указанных в работе, смеси газов показывают устойчивость состава, надежность в работе и относительно небольшую себестоимость благодаря тому, что природный газ в РНР является обильным и дешевым сырьем.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для спекания в атмосфере частично сгоревшего природного газа.

Рис. 2. — Цикл спекания в атмосфере частично сгоревшего природного газа.

Рис. 3. — Изменение состава атмосфер спекания в зависимости от избытка воздуха в природном газе. (Жирные знаки представляют значения до спекания, остальные — после спекания).

Рис. 4. — Вид образцов для смесей воздух (природный газ 2,5; 4,0; 5,5; 7,0; 9,0; соответственно $\alpha = 0{,}26$; 0,42; 0,57; 0,73; и 0,94.

Рис. 5. — Микроструктура спеченного образца в атмосфере, полученной в результате неполного сгорания смеси воздух /природный газ 2,5 — $\alpha = 0{,}26$. Травление спиртным раствором азотной кислоты 250:1.

Рис. 6. — Микроструктура образца сверхмягкой стали, обработанного в тех же условиях, что и образец, приведенный на рис. 5. Травление спиртным раствором азотной кислоты. 100:1.

Рис. 7. — Микроструктура образца, спеченного в атмосфере, полученной в результате неполного сгорания смеси воздух /природный газ 4 — $\alpha = 0{,}42$. Травление спиртным раствором азотной кислоты. 250:1.

Рис. 8. — Микроструктура образца сверхмягкой стали, обработанного в тех же условиях, что и образец, приведенный на рис. 7. Травление спиртным раствором азотной кислоты. 100:1.

Рис. 9. — Микрофотография образца, спеченного в атмосфере неполного сгорания смеси воздух /природный газ 8 — $\alpha = 0{,}83$. Нетравленный. 250:1.

Рис. 10. — Микрофотография образца, спеченного в атмосфере неполного сгорания смеси воздух /природный газ 11 — $\alpha = 1.14$. Нетравленный 250:1.

Рис. 11. — Изменение $\frac{G_i - G_f}{G_i} \cdot 100$ для различных составов атмосферы спекания.

Рис. 12. — Изменения твердости проб, подвергнутых спеканию в атмосферах различного состава.

RECHERCHES SUR QUELQUES ATMOSPHÈRES DE FRITTAGE POUR LES PRODUITS FERREUX, BASÉES SUR UNE COMBUSTION INCOMPLÈTE DU MÉTHANE

RÉSUMÉ

Les auteurs rendent compte dans la présente étude des recherches effectuées pour déterminer l'influence des atmosphères résultant de la combustion partielle des mélanges variables de méthane et d'air, sur le frittage des comprimés de poudres de fer électrolytiques.

Ils ont effectué des essais de frittage en faisant varier le rapport des volumes d'air par rapport au méthane de 2,5 jusqu'à 11 toutes les autres conditions étant maintenues constantes.

Il en a résulté une large gamme de mélanges avec des compositions contrôlées par l'analyse chimique, dans lesquels les échantillons ont été frittés dans des conditions identiques de température, de durée, de vitesse de chauffage et de refroidissement.

La marche du frittage a été suivie d'après l'aspect extérieur, les microstructures, la dureté, les variations de poids et de volume des échantillons.

Dans le domaine des concentrations correspondant à un excès d'air $\alpha = 0{,}45-0{,}60$ (rapport air/gaz méthane 4,5—6,5), le frittage se produit sans effet de carburation ou d'oxydation. Les limites des concentrations de ces mélanges sont : 2—4% CO_2, 0,4% O_2, 13—8% CO, 28—18% H_2, 1% CH_4, 57 — 70% N_2. Les mélanges de gaz présentent, dans les conditions indiquées dans le présent travail, une stabilité de composition, la sécurité du travail ainsi qu'un prix de revient réduit, puisque le méthane constitue dans la R. P. Roumaine une matière première abondante et à bon compte.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation de frittage dans une atmosphère de méthane partiellement brûlé.

Fig. 2. — Cycle de frittage dans une atmosphère de méthane partiellement brûlé.

Fig. 3. — Variation de la composition des atmosphères de frittage, fonction de l'excès d'air dans le méthane. (Les signes pleins indiquent la valeur avant le frittage, les autres, après le frittage).

Fig. 4. — Aspect des échantillons pour des mélanges air/méthane de : 2,5 ; 4,0 ; 5,5 ; 7,0 ; 9,0 ; soit, respectivement, pour $\alpha = 0{,}26$; 0,42 ; 0,57 ; 0,73 et 0,94.

Fig. 5. — Microstructure d'un échantillon fritté dans une atmosphère résultant de la combustion incomplète du mélange air/méthane 2,5, soit $\alpha = 0{,}26$. Attaque au nital ; 250 : 1.

Fig. 6. — Microstructure d'un échantillon d'acier extra-doux traité dans les mêmes conditions que l'échantillon de la figure 5. Attaque au nital ; 100 : 1.

Fig. 7. — Microstructure d'un échantillon fritté dans une atmosphère résultant de la combustion incomplète du mélange air/méthane 4, soit $\alpha = 0{,}42$. Attaque au nital ; 250 : 1.

Fig. 8. — Microstructure d'un échantillon d'acier extra-doux traité dans les mêmes conditions que l'échantillon de la figure 7. Attaque au nital ; 100 : 1.

Fig. 9. — Aspect microscopique d'un échantillon fritté dans une atmosphère résultant de la combustion incomplète du mélange air/méthane 8, soit $\alpha = 0{,}83$. Non attaqué ; 250 : 1.

Fig. 10. — Aspect microscopique d'un échantillon fritté dans une atmosphère résultant de la combustion incomplète du mélange air/méthane 11, soit $\alpha = 1{,}14$. Non attaqué ; 250 : 1.

Fig. 11. — Variation $\frac{G_i - G_f}{G_i} \cdot 100$ pour diverses compositions de l'atmosphère de frittage.

Fig. 12. — Variation de la dureté des échantillons frittés dans des atmosphères de compositions diverses.

BIBLIOGRAFIE

1. Bratu A. Em., *Ghid de laborator.* Imprimeria națională, București, 1941, 129.
2. Dan G., Ştefan O., Protopopescu A., Studii şi cercetări de metalurgie. **II**, *4*, 465—481 (1957).
3. — *Cercetări experimentale asupra sinterizării în gaz metan.* I.D.T., 1958.
4. Jenkins I., *Les atmosphères contrôlées dans le traitement thermique des métaux.* Dunod, 47—88 (1953).
5. Koebel K. N., Metallurgia. *309*, 3—9, (1955).
6. Самсонов Г. В., *Производство железного порошка.* Металлургиздат, Москва, 1957, 225—230.
7. Smikov A. A., Malisev B. V., *Atmosfere controlabile,* I.D.T., 1954, 235—265.
8. Wiberg O., *Sintering atmospheres. Höganäs iron powder handbook.* **I.** *Bazic information.* Ab Boktryck HGB, *40*, 1—18 (1958).

ASUPRA ECUAŢIILOR CINETICE ALE INDICILOR TEHNICI AI FLOTAŢIEI

DE

I. HUBER PANU şi BUJOR GEORGESCU

Datorită importanţei teoretice şi practice a cineticei flotaţiei această problemă a făcut obiectul de studiu al multor cercetători din diferite ţări mai ales în ultimul timp şi în deosebi din U.R.S.S. O atenţie deosebită s-a acordat, în mod cu totul justificat, găsirii ecuaţiilor vitezei de flotaţie şi extracţiei de substanţă utilă realizată prin flotaţie. Găsirea acestor ecuaţii a făcut şi obiectul unei lucrări anterioare a noastre [1] în care am stabilit, pe cale teoretică, ecuaţiile extracţiei de substanţă utilă şi vitezei de flotaţie ţinînd seamă — printre alţi factori — şi de caracterul polidispers al fazei solide din flotaţie precum şi de neflotabilitatea unei părţi a substanţei utile, fie datorită unei desasociaţii incomplete a minereului, fie altor cauze.

De sigur că, atît viteza de flotaţie, cît şi extracţia de substanţă utilă, reprezentînd indici foarte importanţi în flotaţie, cunoaşterea ecuaţiilor lor în funcţie de timpul de flotaţie prezintă mare interes.

Pentru studiul flotaţiei şi pentru aprecierea rezultatelor obţinute prin acest proces se folosesc însă în practică şi alţi indici tehnici. Aceştia sînt : extracţia de concentrat v, concentraţia c de metal util a concentratului, conţinutul b de metal util al sterilului şi randamentul η *).

Avînd în vedere utilizarea pe care o au în practică aceşti din urmă indici, ne-am pus problema stabilirii ecuaţiilor lor în funcţie de timpul de flotaţie.

Pe lîngă stabilirea ecuaţiilor indicilor utilizaţi în practică am considerat că prezintă interes şi stabilirea ecuaţiilor altor indici caracteristici ai flotaţiei, variabili cu timpul, ca de exemplu, stabilirea ecuaţiei care dă concentraţia în substanţă utilă a produselor elementare care flotează în decursul timpului.

Ecuaţiile unora dintre indicii menţionaţi mai sus au fost stabilite într-o lucrare a noastră anterioară [2].

---

*) Pentru toţi indicii menţionaţi am păstrat notaţiile care se folosesc în practică.

În cele ce urmează ne propunem a stabili ecuaţiile altor indici care considerăm că prezintă interes şi totodată ne propunem a prezenta, pe baza ecuaţiilor stabilite teoretic, ansamblul curbelor cinetice ale indicilor flotaţiei pentru a pune în evidenţă măsura în care aceste curbe pot oglindi desfăşurarea procesului flotaţiei şi pot servi la rezolvarea unor probleme de flotaţie.

Vom expune şi încercările experimentale făcute pentru a verifica ecuaţiile diferiţilor indici stabilite pe cale teoretică.

1. FORMULE DE BAZĂ STABILITE ÎN LUCRĂRI ANTERIOARE

La baza ecuaţiilor care urmează să le deducem stau formulele stabilite într-o lucrare anterioară [1] şi în primul rînd formulele privitoare la :

a. Extracţia m_i de substanţă utilă pentru o clasă granulometrică i a minereului supus flotaţiei

$$m_i = 100\,\psi_i\,(1 - e^{-K_i t}) \qquad (1)^*)$$

în care

t este timpul de flotaţie ;

ψ_i este raportul dintre numărul de particule de substanţă utilă flotabile din clasa granulometrică i şi numărul de particule care corespund conţinutului de substanţă utilă a clasei respective ;

K_i este coeficientul vitezei de flotaţie dat de formula

$$K_i = \frac{\pi k_e}{4\,V}\,\varphi_i\,N\,(x + D)^2\sqrt{u_x^2 - u_D^2}, \qquad (2)$$

din care rezultă că acest coeficient depinde de : un parametru φ_i caracterizînd proprietăţile superficiale ale mineralului util determinante pentru procesul flotaţiei, numărul N de bule de aer care se găsesc în volumul V de tulbureală, diametrul mediu D al bulelor, diametrul mediu x al clasei granulometrice considerate, viteza medie u_x a particulelor, viteza medie u_D a bulelor şi de o constantă k_e a aparatului de flotaţie.

b. Extracţia m de substanţă utilă pentru întregul minereu prelucrat

$$m = 100\,\psi - \frac{1}{\alpha}\sum_{i=1}^{n}\psi_i\,\alpha_i\,p_i\,e^{-K_i t} \qquad (3)$$

în care

ψ are aceeaşi semnificaţie ca şi ψ_i extinsă însă la întregul minereu ;

α este procentul de mineral util al minereului ;

α_i este procentul de mineral util al fiecăruia dintre cele n clase granulometrice ale minereului ;

p_i este raportul, în procente, dintre greutatea clasei granulometrice i şi greutatea întregului minereu.

---

*) În prezenta lucrare toţi indicii tehnici sînt exprimaţi în procente.

c. Viteza de flotație w_i a mineralului util dintr-o clasă granulometrică oarecare i a minereului prelucrat

$$w_i = 100\,\psi_i\,K_i\,e^{-K_i t}\,. \tag{4}$$

d. Viteza de flotație w a mineralului util din întregul minereu

$$w = \frac{1}{\alpha}\sum_{i=1}^{n}\psi_i\,\alpha_i\,p_i\,K_i\,e^{-K_i t}. \tag{5}$$

2. ECUAȚIILE PRIVITOARE LA FLOTAȚIA STERILULUI

Considerațiile teoretice făcute pentru stabilirea ecuațiilor de mai sus, privitoare la flotația mineralului util, se aplică și pentru flotația sterilului numai că, în acest caz, în ecuațiile respective intervin parametrii caracteristici sterilului și anume : ψ_{s_i}, ψ_s, α_{s_i}, α_s și K_{s_i} care au semnificațiile arătate mai înainte, însă se referă la substanța sterilă.

Ecuațiile caracterizînd flotația sterilului care se obțin sînt :

— Extracția s_i de steril în concentrat corespunzătoare clasei granulometrice i

$$s_i = 100\,\psi_{s_i}\,(1 - e^{-K_{s_i} t}). \tag{6}$$

— Extracția s de steril în concentrat corespunzătoare întregului minereu prelucrat

$$s = 100\,\psi_s - \frac{1}{\alpha_s}\sum_{i=1}^{n}\psi_{s_i}\,\alpha_{s_i}\,p_i\,e^{-K_{s_i} t}. \tag{7}$$

— Viteza de flotație w_{s_i} a substanței sterile dintr-o clasă granulometrică i

$$w_{s_i} = 100\,\psi_{s_i}\,K_{s_i}\,e^{-K_{s_i} t}\,. \tag{8}$$

— Viteza de flotație w_s a substanței sterile din întregul minereu

$$w_s = \frac{1}{\alpha_s}\sum_{i=1}^{n}\psi_{s_i}\,\alpha_{s_i}\,p_i\,K_{s_i}\,e^{-K_{s_i} t}. \tag{9}$$

Flotabilitatea redusă a sterilului se datorește coeficienților K_{s_i} care sînt mult mai mici decît coeficienții K_i corespunzători minereului util, ca urmare a valorilor foarte mici ale parametrilor φ_{s_i} care caracterizează proprietățile superficiale ale particulelor de steril determinante pentru procesul adeziunii lor la bulele de aer.

Bazîndu-ne pe valorile foarte mici ale coeficienților K_{s_i} corespunzători sterilului, într-o lucrare anterioară [2] am considerat că, în mod aproximativ, se poate admite că ecuația extracției s de steril în concentrat este liniară. Verificările experimentale făcute ulterior ne-au condus la concluzia că această aproximare nu e satisfăcătoare. De aceea în lucrarea de față vom folosi ecuațiile teoretice date mai sus.

3. ECUAŢIA CONCENTRAŢIEI PRODUSELOR ELEMENTARE ALE FLOTAŢIEI

Ne propunem a stabili ecuaţia care dă concentraţia de metal util (sau în genere de element util) a produselor elementare care flotează în decursul procesului de flotaţie.

Notăm cu y concentraţia produsului elementar care flotează într-un interval de timp dt. În acest interval de timp variaţiile extracţiei de concentrat v şi ale extracţiei de substanţă utilă m sînt dv respectiv dm. Cantitatea de metal util extrasă în concentrat în timpul dt fiind ydv vom putea scrie

$$dm = \frac{ydv}{a}$$

unde a este conţinutul de metal util al minereului prelucrat.

Din relaţia precedentă deducem

$$y = \frac{\frac{dm}{dt}}{\frac{dv}{dt}}$$

sau

$$y = \frac{aw}{\frac{dv}{dt}}. \tag{10}$$

Extracţia v de concentrat se poate exprima prin formula

$$v = \frac{\alpha m + \Sigma\, \alpha_d\, m_d}{100} \tag{11}$$

în care α_d sînt conţinuturile (în procente) de minerale din minereu, altele decît mineralul util, iar m_d sînt extracţiile acestor minerale în concentrat.

În cazul cînd conţinutul minereului în alte minerale decît mineralul util şi steril este neglijabil sau cînd se poate considera că aceste minerale însoţitoare flotează la fel ca sterilul, relaţia precedentă devine

$$v = \frac{\alpha m + (100 - \alpha)\, s}{100}. \tag{12}$$

Derivînd în raport cu timpul funcţiile (11) şi (12), obţinem

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\alpha w + \Sigma\, \alpha_d\, w_d}{100}$$

respectiv

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\alpha w + (100 - \alpha)\, w_s}{100}.$$

Prin înlocuirea succesivă a acestor derivate în relația (10), obținem

$$y = \frac{100\, aw}{\alpha w + \Sigma\, \alpha_d\, w_d} \tag{13}$$

și

$$y = \frac{100\, aw}{\alpha w + (100 - \alpha)\, w_s}. \tag{14}$$

Aceste ecuații dau concentrația de metal util a produselor elementare care flotează într-un moment oarecare. Prima formulă (13) este valabilă în cazul general cînd minereul conține un număr oarecare de minerale însoțitoare, iar cea de-a doua (14) este valabilă în cazul cînd mineralele care însoțesc mineralul util și sterilul sînt în cantitate neglijabilă sau cînd flotabilitatea lor diferă foarte puțin de aceea a sterilului.

Observăm că atît formula (11) și (12) cît și formulele (13) și (14) se pot aplica, nu numai pentru întregul minereu supus flotației ci și pentru o clasă granulometrică oarecare a lui, cu condiția ca pentru extracțiile m și s sau pentru vitezele w și w_s să luăm formulele corespunzătoare clasei granulometrice respective.

4. ECUAȚIA CONCENTRAȚIEI STERILELOR

Un indice care servește adeseori în practica pentru aprecierea rezultatelor flotației este concentrația în metal util (sau în genere în element util) a produsului separat ca steril de mașina de flotație. Această concentrație a sterilului se notează de obicei cu b.

Ecuația care exprimă variația lui b, în decursul desfășurării flotației se poate deduce ușor observînd că putem scrie relațiile

$$b\,(100 - v) = 100\, a - c\, v,$$

$$c\, v = a\, m.$$

Din aceste relații rezultă

$$b = \frac{a\,(100 - m)}{100 - v}. \tag{15}$$

Ținînd seama de formula (12), relația precedentă se poate scrie

$$b = \frac{100\, a\,(100 - m)}{100\,(100 - s) - \alpha\,(m - s)} \tag{16}$$

în care m și s în funcție de timp sînt date de formulele stabilite mai înainte.

Formula precedentă se poate folosi atît pentru întregul minereu care se prelucrează, cît și pentru o clasă granulometrică oarecare a lui, în ultimul caz m și s vor figura în formula (16) prin expresiile lor corespunzătoare clasei granulometrice respective.

5. DETERMINAREA TIMPULUI DE FLOTAŢIE CORESPUNZĂTOR RANDAMENTULUI MAXIM

Se ştie că în cazul cînd minereul este constituit numai din mineral util şi steril, randamentul η este dat de formula

$$\eta = m - s. \tag{17}$$

În cazul general cînd minereul conţine şi alte minerale în cantităţi ce nu sînt neglijabile se poate stabili că randamentul este exprimat prin relaţia

$$\eta = m - \frac{\Sigma \alpha_d m_d}{100 - \alpha} \tag{18}$$

în care notaţiile au semnificaţiile arătate mai înainte.

Randamentul flotaţiei prezintă un maximum care poate fi determinat anulînd derivatele în raport cu timpul ale celor două funcţii precedente. Se găseşte astfel că randamentul este maximum în primul caz cînd

$$w = w_s, \tag{19}$$

iar în al doilea caz cînd

$$w = \frac{\Sigma \alpha_d w_d}{100 - \alpha}. \tag{19'}$$

Prin urmare, randamentul flotaţiei este maximum cînd viteza de flotaţie a mineralului util, care scade cu timpul, devine egală cu viteza de flotaţie a sterilului sau, în cazul general, cînd viteza de flotaţie a mineralului util devine egală cu viteza de flotaţie medie a tuturor mineralelor conţinute în minereu, altele decît mineralul util.

Pe baza acestei constatări, timpul corespunzător randamentului maximum se poate determina, fie analitic, fie grafic (abscisa intersecţiei curbelor vitezelor respective).

Un alt mijloc pentru determinarea randamentului maxim îl oferă cunoaşterea ecuaţiei lui y sau a curbei care reprezintă această ecuaţie.

Într-adevăr, dacă în ecuaţia lui y, (14), punem condiţia găsită mai sus $w = w_s$, obţinem $y = a$. Acelaşi rezultat îl obţinem şi în cazul general, adică aplicînd ecuaţiile (13) şi (19').

Prin urmare, timpul de flotaţie la care se obţine randamentul maxim este dat de abscisa corespunzătoare ordonatei $y = a$ a curbei y.

Metodele de determinare ale timpului de flotaţie corespunzător randamentului maxim indicate mai sus se pot folosi nu numai pentru flotaţia întregului minereu ci şi pentru flotaţia unei clase granulometrice a minereului cu deosebirea că, în acest caz, aplicarea metodelor se va face folosind ecuaţiile vitezelor de flotaţie, respectiv a curbelor y, corespunzătoare clasei granulometrice respective.

6. CURBELE CINETICE ALE FLOTAȚIEI

a. *Determinarea parametrilor.* Ecuațiile stabilite permit trasarea, pentru un minereu a cărui flotație ne interesează, a unor curbe cinetice care pot da indicații utile privind desfășurarea procesului flotației.

Pentru trasarea curbelor cinetice este necesară cunoașterea parametrilor ψ_i, ψ_{s_i}, K_i, K_{s_i}, care intervin în ecuațiile diferiților indici.

Aceștia pot fi determinați, așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [2], pe baza unei încercări de flotație de laborator.

La încercare este necesar să se colecteze concentratul obținut la flotație sub forma a două fracții, iar pe baza analizelor granulometrice și chimice a fracțiunilor să se calculeze valorile indicilor m_i și s_i corespunzători celor două durate de flotație la care s-au făcut colectările.

Cunoscînd valorile m_{i_1}, s_{i_1}, m_{i_2}, s_{i_2}, corespunzătoare timpilor t_1 și t_2, valorile parametrilor K_i și ψ_i se determină rezolvînd sistemul de ecuații

$$\left.\begin{aligned} m_{i_1} &= \psi_i (1 - e^{-K_i t_1}), \\ m_{i_2} &= \psi_i (1 - e^{-K_i t_2}), \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

iar valorile parametrilor K_{s_i} și ψ_{s_i} rezolvînd sistemul asemănător de ecuații

$$\left.\begin{aligned} s_{i_1} &= \psi_{s_i} (1 - e^{-K_{s_i} t_1}), \\ s_{i_2} &= \psi_{s_i} (1 - e^{-K_{s_i} t_2}). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Pentru rezolvarea sistemului (20), în cazul aplicațiilor practice, se poate determina, pe cale grafică, valoarea lui K_i, care satisface ecuația

$$(1 - e^{-K_i t_1}) = \frac{m_{i_1}}{m_{i_2}} (1 - e^{-K_i t_2}), \tag{22}$$

valoare care este dată de punctul de intersecție (altul decît originea) al curbelor :

$$f_1 (K_i) = (1 - e^{-K_i t_1}) \tag{23}$$

și

$$f_2 (K_i) = \frac{m_{i_1}}{m_{i_2}} (1 - e^{-K_i t_2}). \tag{24}$$

Pentru determinarea lui K_{s_i} se poate proceda în mod asemănător. Introducerea valorii parametrului K_i respectiv K_{s_i} într-una din ecuațiile (20) respectiv (21), duce la obținerea valorilor parametrilor ψ_i și ψ_{s_i}.

O dată cunoscuți parametrii K_i, K_{s_i}, ψ_i, ψ_{s_i}, folosind relațiile stabilite se pot calcula valorile diferiților indici corespunzători oricărui timp t, adică se pot trasa curbele cinetice.

b. *Curbele cinetice pentru un minereu de pirită.* În lucrarea de față, prezentăm aplicarea ecuațiilor stabilite pentru construirea curbelor cinetice în cazul unui minereu de pirită.

Am lucrat cu o probă de minereu piritos de la Altîn-Tepe din zona de impregnație, avînd ca mineral util numai pirită, iar ganga fiind alcătuită aproape exclusiv din cuarț.

Conținutul mediu a de sulf al probei a fost de 16,5% ($a = 30{,}8\%$ pirită).

Materialul a fost măcinat la dimensiuni sub 0,250 mm.

La flotație s-a colectat concentratul în două fracțiuni separate corespunzătoare duratelor de 0—90 secunde și 90—960 secunde.

Produsele obținute au fost analizate pentru granulometrie și pentru sulf. Rezultatele flotației sînt date în tabela 1.

Pe baza rezultatelor din tabela 1, s-au calculat valorile $m_{i_{90}}$, $m_{i_{960}}$, $s_{i_{90}}$, $s_{i_{960}}$ corespunzătoare fiecărei clase granulometrice, cu ajutorul cărora, folosind ecuațiile (20), (21), (23), (24), am determinat parametrii K_i, ψ_i, K_{s_i}, ψ_{s_i}. Valorile acestora sînt date în tabela 2.

Avînd valorile parametrilor K_i, ψ_i, K_{s_i}, ψ_{s_i}, s-au calculat coeficienții numerici ai funcțiilor cinetice ale indicilor flotației, ajungîndu-se la expresiile următoare :

— ecuația $m = f(t)$ a extracției de substanță utilă :

$$m = 88{,}7 - (4{,}20\, e^{-0{,}01205\, t} + 12{,}50\, e^{-0{,}0123\, t} + 13{,}85\, e^{-0{,}01395\, t} + 21{,}80\, e^{-0{,}0163\, t} + 2{,}88\, e^{-0{,}01215\, t} + 33{,}75\, e^{-0{,}0133\, t}), \tag{25}$$

obținută folosind ecuația (3).

— ecuația $w = f(t)$ a vitezei de flotație a mineralului util

$$w = 0{,}056\, e^{-0{,}01205\, t} + 0{,}154\, e^{-0{,}0123\, t} + 0{,}194\, e^{-0{,}01395\, t} + 0{,}356\, e^{-0{,}0163\, t} + 0{,}035\, e^{-0{,}01215\, t} + 0{,}445\, e^{-0{,}0133\, t}, \tag{26}$$

obținută folosind ecuația (5).

— ecuația $s = f(t)$ a extracției de steril în concentrat

$$s = 15{,}9 - (0{,}58\, e^{-0{,}0084\, t} + 1{,}74\, e^{-0{,}00725\, t} + 1{,}81\, e^{-0{,}0082\, t} + 2{,}34\, e^{-0{,}0099\, t} + 0{,}37\, e^{-0{,}0073\, t} + 9{,}04\, e^{-0{,}0044\, t}), \tag{27}$$

obținută folosind ecuația (7).

— ecuația $w_s = f(t)$ a vitezei de flotație a sterilului

$$w_s = 10^{-3}\,(4{,}92\, e^{-0{,}0084\, t} + 12{,}65\, e^{-0{,}00725\, t} + 14{,}89\, e^{-0{,}0082\, t} + 23{,}25\, e^{-0{,}0099\, t} + 2{,}71\, e^{-0{,}0073\, t} + 39{,}8\, e^{-0{,}0044\, t}), \tag{28}$$

obținută folosind ecuația (9)

— ecuația $v = f(t)$ a extracției de concentrat

$$v = \frac{30{,}8\, m + 69{,}2\, s}{100}, \tag{29}$$

obținută folosind ecuația (12)

Tabela 1

Rezultatele încercării de flotație

Timp s		Greutatea fracțiunii		Analiza granulometrică și chimică a fracțiunilor						
Δt	t	%		0,25—0,20 mm	0,20—0,15 mm	0,15—0,10 mm	0,10—0,075 mm	0,075—0,060 mm	< 0,060 mm	Toată fracțiunea
90	90	24,0	%	4,5	13,1	15,4	25,5	3,0	38,5	100
			%S	42,6	43,6	44,0	45,1	44,4	41,4	43,3
870	960	14,3	%	4,4	13,3	12,8	15,7	3,0	50,8	100
			%S	37,3	35,7	35,9	37,0	36,7	22,8	29,5
Total concentrat		38,3	%	4,4	13,2	14,4	21,9	3,0	43,1	100
			%S	40,7	40,6	41,4	43,0	41,4	33,4	38,1
Steril		61,7	%	5,7	13,1	13,7	20,5	3,1	43,9	100
			%S	6,6	4,4	4,6	2,2	2,2	2,1	3,0
Total		100	%	5,2	13,2	14,0	21,0	3,1	43,5	100
			%S	17,7	18,3	19,2	18,4	16,8	14,0	16,5

Tabela 2

Valorile extracțiilor m_i, s_i și ale parametrilor K_i, ψ_i, K_{s_i}, ψ_{s_i}

Clasa mm	a_i %	α_i %	$m_{i_{90}}$ %	$m_{i_{960}}$ %	$10^3 K_i$ s^{-1}	$10^2 \psi_i$	$10^5 K_i \psi_i$ s^{-1}	$s_{i_{90}}$ %	$s_{i_{960}}$ %	$10^3 K_{s_i}$ s^{-1}	$10^2 \psi_{s_i}$	$10^5 \psi_{s_i} K_{s_i}$ s^{-1}
250—200	17,7	33,2	49,50	74,8	12,05	74,3006	901	6,15	11,6	8,40	11,604	97,5
200—150	18,3	34,3	57,10	85,3	12,30	85,3020	1049	6.63	13,9	7,25	13,925	101,0
150—100	19,2	35,8	61,00	85,4	13,95	85,4001	1191	7,30	14,0	8,20	14,004	114,9
100— 75	18,4	34,5	71,25	92,7	16,30	92,7000	1510	6.90	11,7	9,90	11,700	116,0
75— 60	16,8	31,4	60,90	91,6	12,55	91,6019	1113	5,80	12,1	7,30	12,111	88,5
60	13,9	26,1	63,40	90,7	13,30	90,7002	1206	6,35	19,2	4,40	19,450	85,5
Total	16,5	30,8	63,10	88,7	—			6,60	15,8			

— ecuaţia $c = f(t)$ a concentraţiei de element util în concentrat

$$c = \frac{16{,}5\, m}{30{,}8\, m + 69{,}2\, s}, \tag{30}$$

obţinută folosind ecuaţia

$$c = \frac{100\, a \cdot m}{\alpha m + (100 - \alpha)\, s}, \tag{31}$$

stabilită într-o lucrare anterioară [2].

— ecuaţia $b = f(t)$ a concentraţiei de element util din steril

$$b = \frac{16{,}50\,(100 - m)}{100 - [0{,}308\, m + 0{,}692\, s]}, \tag{32}$$

obţinută folosind ecuaţia (16).

— ecuaţia $y = f(t)$ a concentraţiei de element util al unei fracţiuni elementare de concentrat

$$y = \frac{100}{1{,}87 + 4{,}2\,\frac{w_s}{w}}, \tag{33}$$

obţinută folosind ecuaţia (14).

În figura 1 sînt arătate curbele cinetice, trasate cu ajutorul relaţiilor de mai sus. Valorile calculate pentru trasarea acestor curbe sînt date în tabela 3.

Tabela 3

Valori calculate pentru curbele cinetice ale minereului de pirită

Timp s	m %	w % m/s	s %	w_s % s/s	v %	c %	b %	y %	η %
0	0,0	1,231	0,00	0,097	0,00	45,5	16,47	45,5	0,0
40	37,6	0,698	3,45	0,075	14,00	44,5	12,58	43,8	34,2
60	50,0	0,534	5,12	0,063	18,04	43,5	10,10	42,3	44,9
90	63,1	0,351	6,60	0,054	24,00	43,3	8,02	39,8	54,5
150	77,4	0,153	9,21	0,038	30,20	42,2	5,31	34,5	68,2
270	85,8	$3{,}85 \times 10^{-2}$	12,40	0,018	35,02	40,3	3,61	25,9	73,4
600	88,6	$3{,}75 \times 10^{-4}$	15,20	$3{,}26 \times 10^{-3}$	37,81	38,6	3,04	2,6	73,4
960	88,7	2×10^{-6}	15,80	$6{,}2 \times 10^{-4}$	38,21	38,2	3,03	0,1	42,9

Timpul corespunzător randamentului maxim al flotaţiei, în cazul minereului cu care am lucrat, este de 400 s şi corespunde timpului la care $w = w_s$.

c. *Curbele cinetice ale claselor granulometrice.* Parametrii K_i, ψ_i, K_{s_i}, ψ_{s_i} determinaţi cum s-a arătat mai înainte pot fi folosiţi şi pentru trasarea curbelor cinetice ale fiecărei clase granulometrice. Determinarea ecuaţiilor indicilor flotaţiei claselor granulometrice şi trasarea curbelor

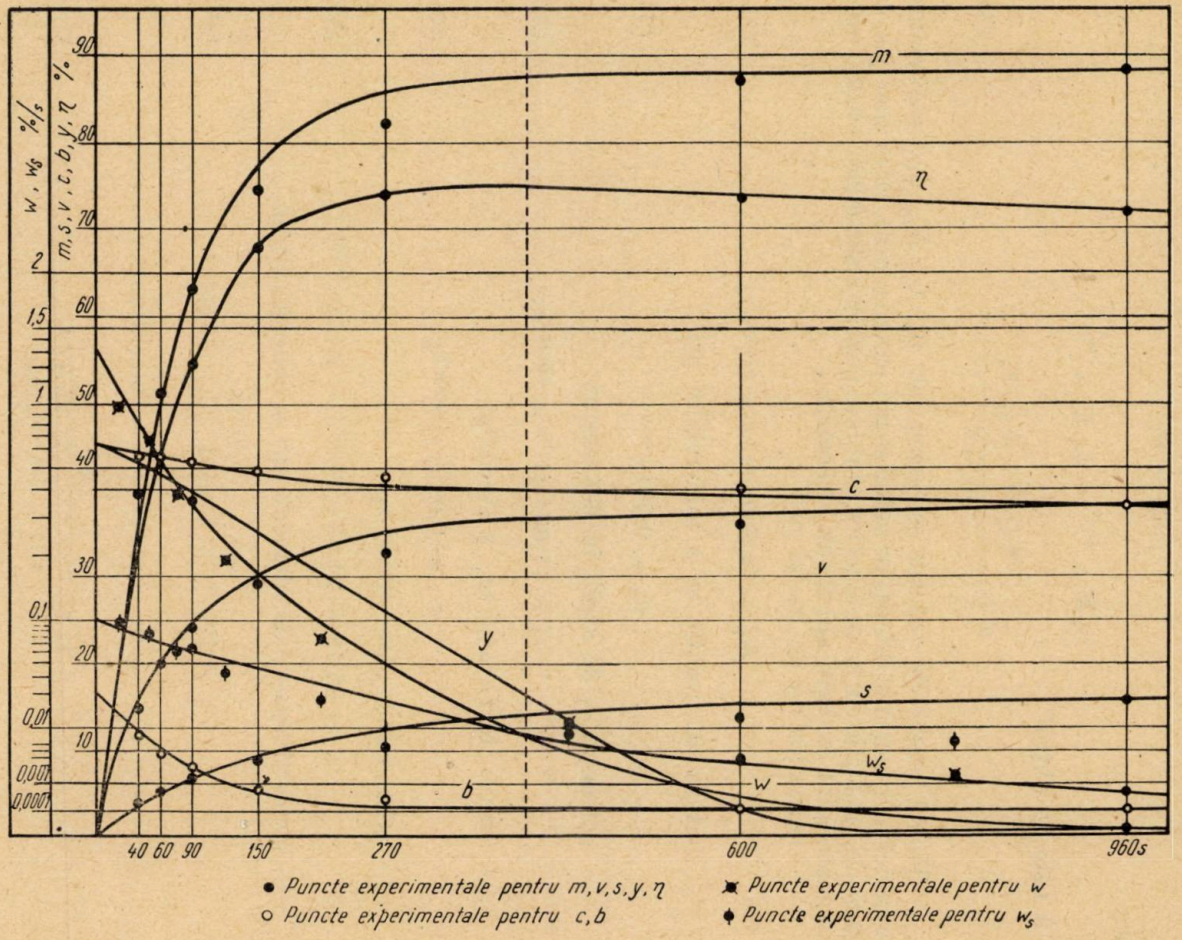


Fig. 1. — Curbele cinetice ale flotației minereului.

cinetice respective, permit să se facă observații utile în legătură cu comportarea la flotație a grăunților de diferite dimensiuni.

Relațiile care dau variația indicilor m_i, s_i, w_i, w_{s_i}, v_i, c_i, b_i, y_i, γ_i și cu ajutorul cărora se pot trasa curbele cinetice, au fost date mai înainte. Observăm că în cazul unei clase granulometrice, timpul de flotație t' care corespunde randamentului maxim, se poate calcula cu ajutorul ecuației

$$w_i = w_{s_i}$$

sau

$$\psi_i K_i e^{-K_i t'} = \psi_{s_i} K_{s_i} e^{-K_{s_i} t'}$$

din care se obține

$$t' = \frac{\ln \psi_i K_i - \ln \psi_{s_i} K_{s_i}}{K_i - K_{s_i}} . \tag{34}$$

Ținînd seamă de valorile parametrilor K_i, ψ_i, K_{s_i}, ψ_{s_i}, coeficienții numerici ai funcțiilor diferiților indici se pot calcula ușor. Dăm mai jos, ca exemplu, ecuațiile curbelor cinetice, stabilite pentru clasa 0,250—0,200 mm, din materialul cu care am făcut încercările :

— extracția m_1 de metal util

$$m_1 = 74{,}8006\,(1 - e^{-0{,}01205\,t}) ; \tag{35}$$

— viteza de flotație w_1 a mineralului util

$$w_1 = 0{,}901\, e^{-0{,}01205\,t} ; \tag{36}$$

— extracția s_1 de steril în concentrat

$$s_1 = 11{,}604\,(1 - e^{-0{,}0084\,t}) ; \tag{37}$$

— viteza de flotație w_{s_1} a sterilului

$$w_{s_1} = 0{,}0975\, e^{-0{,}0084\,t} ; \tag{38}$$

— extracția de concentrat v_1

$$v_1 = 32{,}58 - 24{,}83\, e^{-0{,}01205\,t} - 7{,}75\, e^{-0{,}0084\,t} ; \tag{39}$$

— concentrația c_1 de element util a concentratului

$$c_1 = \frac{100\,(1 - e^{-0{,}01205\,t})}{2{,}46 - 1{,}87\, e^{-0{,}01205\,t} - 0{,}585\, e^{-0{,}0084\,t}} ; \tag{40}$$

— concentrația y_1 de element util a fracțiunilor elementare

$$y_1 = \frac{100}{1{,}87 + 4{,}08\, \dfrac{e^{-0{,}0084\,t}}{e^{-0{,}01205\,t}}} ; \tag{41}$$

— concentrația b_1 de element util a sterilului

$$b_1 = \frac{33{,}7 + 100\, e^{-0{,}01205\, t}}{5{,}09 + 1{,}87\, e^{-0{,}01205\, t} + 0{,}585\, e^{-0{,}0084\, t}}; \qquad (42)$$

— randamentul η_1

$$\eta_1 = 63{,}197 - (74{,}801\, e^{-0{,}01205\, t} - 11{,}604\, e^{-0{,}0084\, t}). \qquad (43)$$

Timpul de flotație care corespunde randamentului maxim este

$$t' \cong 615\ s.$$

Pentru celelalte clase, ecuațiile sînt asemănătoare, ele diferind evident prin valorile numerice ale coeficienților.

Curbele cinetice ale indicilor flotației claselor granulometrice ale probei de minereu cu care am făcut încercările, sînt trasate în figurile 2, 3, 4, 5, 6, 7, iar valorile calculate, care au servit la trasare, sînt date în tabelele 4, 5,6, 7, 8, 9.

Tabela 4

Valori calculate pentru curbele cinetice ale clasei 0,250—0,200 mm

Timp s	m_1 %	w_1 % m/s	s_1 %	w_{s_1} % s/s	v_1 %	c_1 %	b_1 %	γ_1 %	η_1 %
0	0,00	0,901	0,00	0,098	0,00	43,8	17,72	43,8	0,0
40	28,61	0,566	3,31	0,069	11,71	43,4	14,30	42,7	25,3
60	38,51	0,436	4,60	0,059	15,82	43,2	12,90	42,0	33,9
90	49,50	0,304	6,15	0,046	20,54	43,0	11,30	41,2	43,4
150	62,55	0,147	8,30	0,028	26,19	42,3	9,00	38,9	54,3
270	71,93	0,034	10,40	0,010	30,70	41,6	7,15	33,7	61,5
600	74,75	$6{,}2\times10^{-4}$	11,53	6×10^{-4}	32,54	40,9	6,65	18,4	63,2
615	74,76	$5{,}6\times10^{-4}$	11,55	$5{,}6\times10^{-4}$	32,55	40,9	6,65	17,7	63,2
960	74,80	$7{,}6\times10^{-6}$	11,60	3×10^{-4}	32,55	40,3	6,64	6,6	63,2

Tabela 5

Valori calculate pentru curbele cinetice ale clasei 0,200—0,150 mm

Timp s	m_2 %	w_2 % m/s	s_2 %	w_{s_2} % s/s	v_2 %	c_2 %	b_2 %	γ_2 %	η_2 %
0	0,00	1,049	0,00	0,101	0,00	45,1	18,26	45,1	0,0
40	33,15	0,641	3,49	0,075	13,66	44,5	14,12	43,8	29,7
60	44,52	0,502	4,90	0,065	18,49	44,1	12,42	43,0	39,6
90	57,10	0,346	6,63	0,052	23,94	43,7	10,30	41,6	50,5
150	71,74	0,167	9,65	0,031	30,95	42,6	7,49	39,8	62,1
270	82,22	0,378	11,98	0,014	36,05	41,9	5,10	31,4	70,4
470	85,03	$3{,}3\times10^{-3}$	13,46	$3{,}3\times10^{-3}$	37,04	41,0	4,47	18,3	71,6
600	85,25	$6{,}6\times10^{-4}$	13,71	$1{,}3\times10^{-3}$	38,24	40,8	4,38	2,0	71,5
900	85,30	2×10^{-5}	13,91	$1{,}3\times10^{-4}$	38,40	40,6	4,36	0,3	71,4

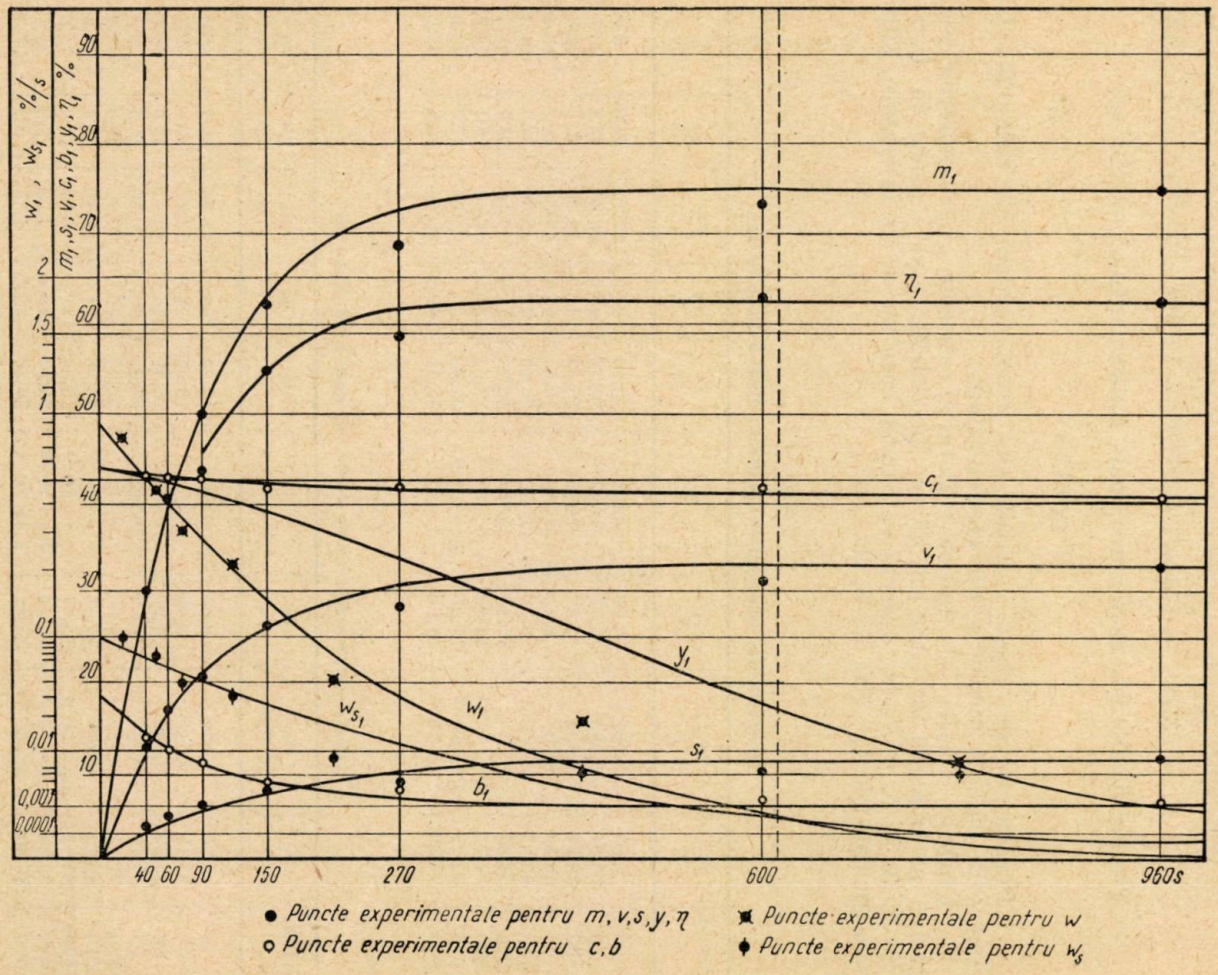


Fig. 2. — Curbele cinetice pentru clasa 0,250—0,200 mm.

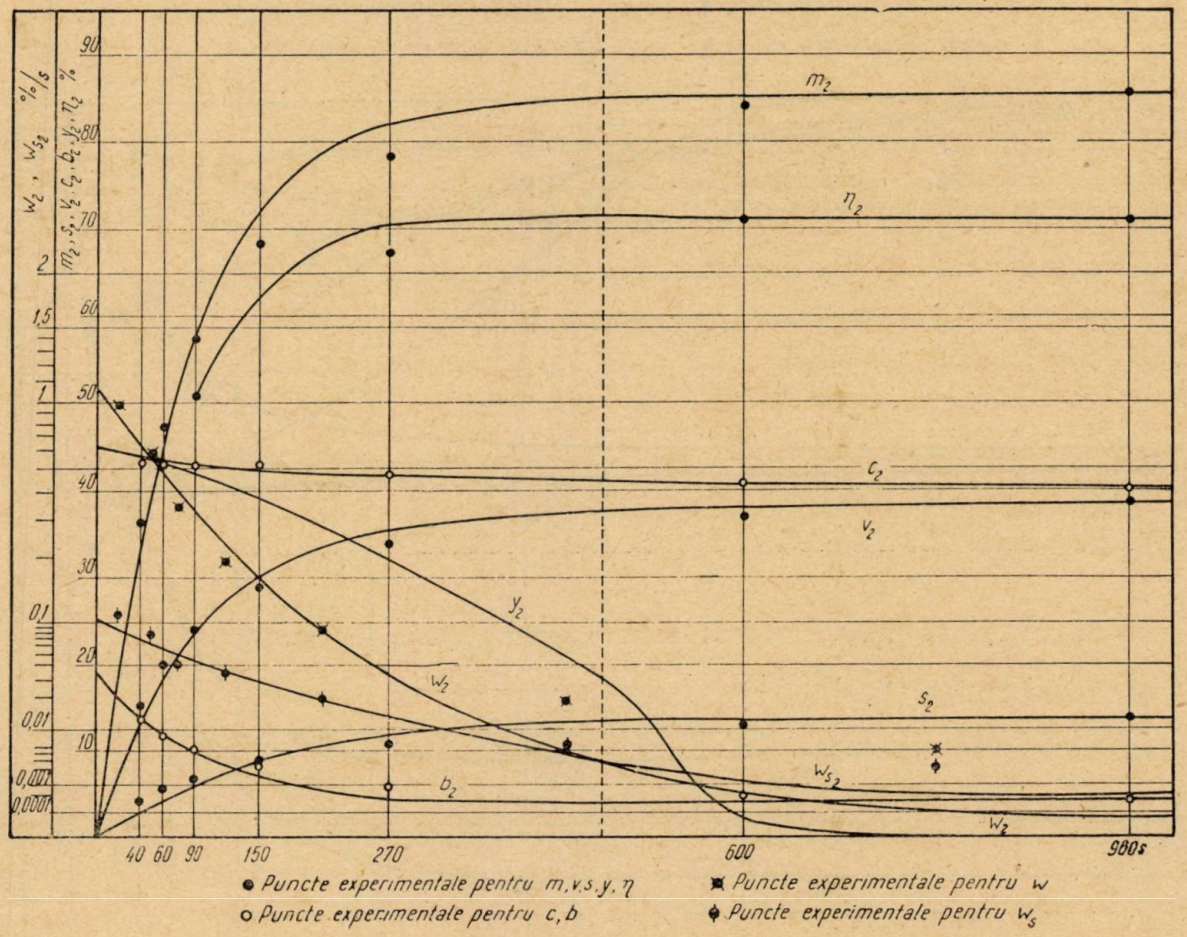


Fig. 3. — Curbele cinetice pentru clasa 0,200—0,150 mm.

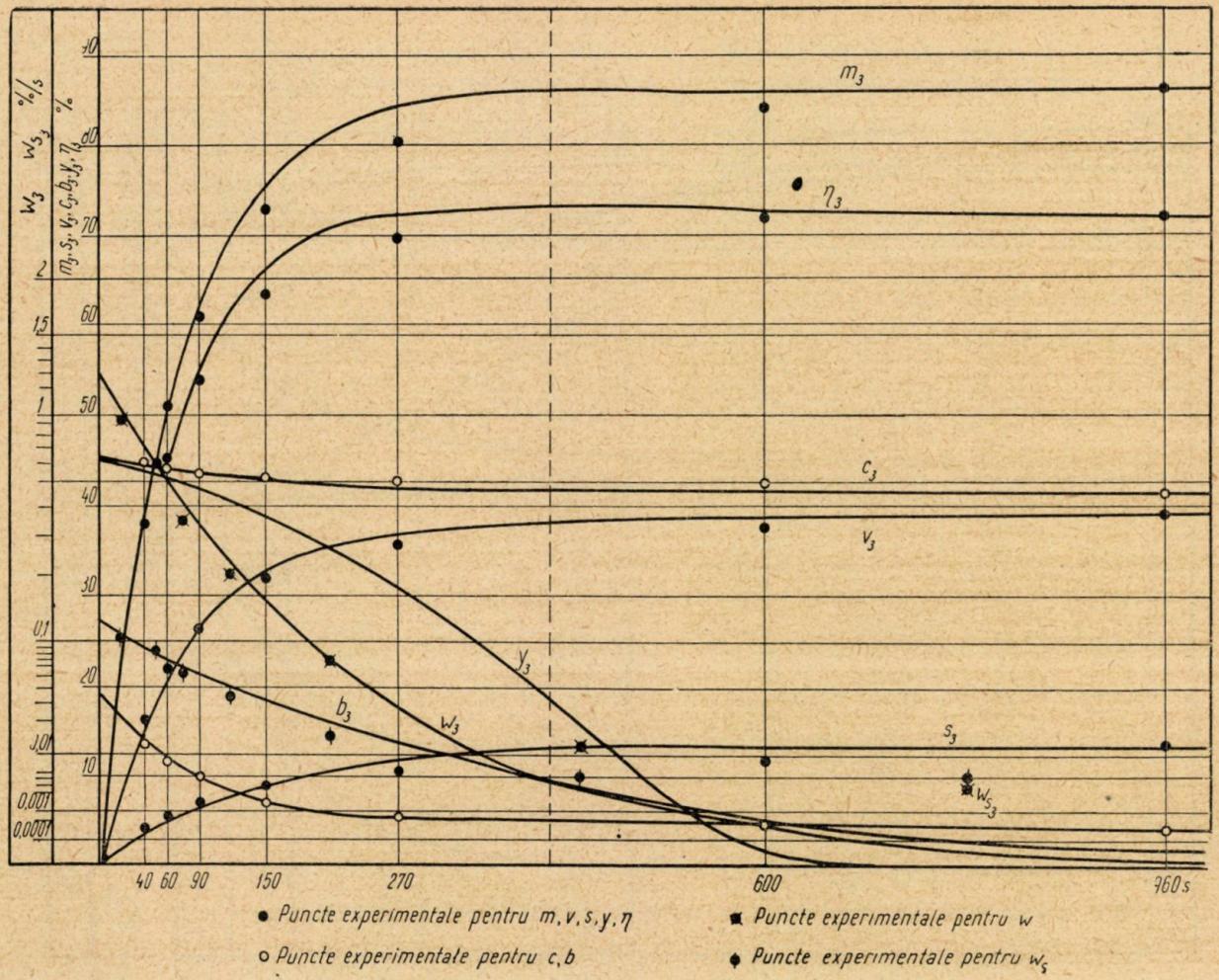


Fig. 4. — Curbele cinetice pentru clasa 0,150—0,100 mm.

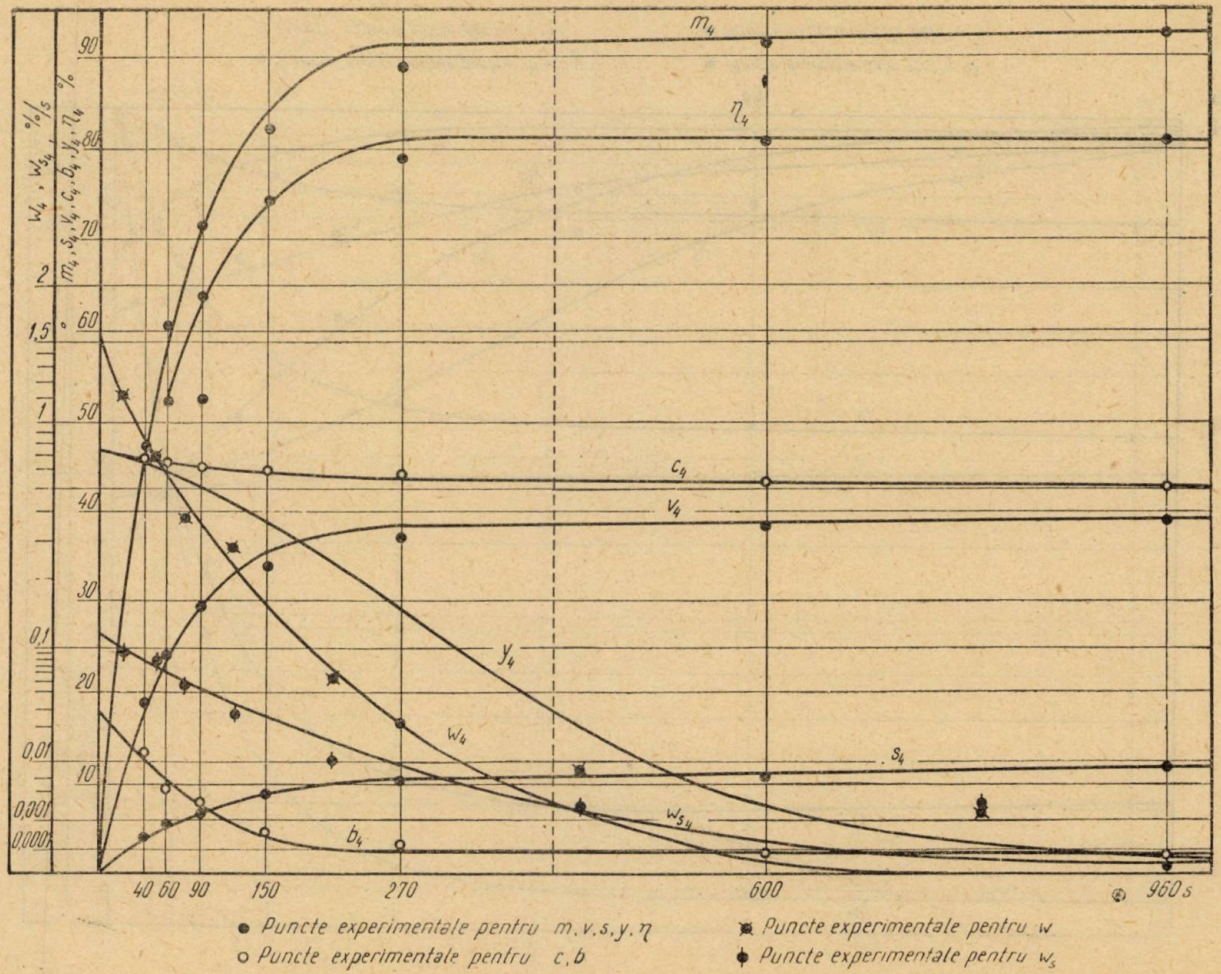


Fig. 5. — Curbele cinetice pentru clasa 0,100—0,075 mm.

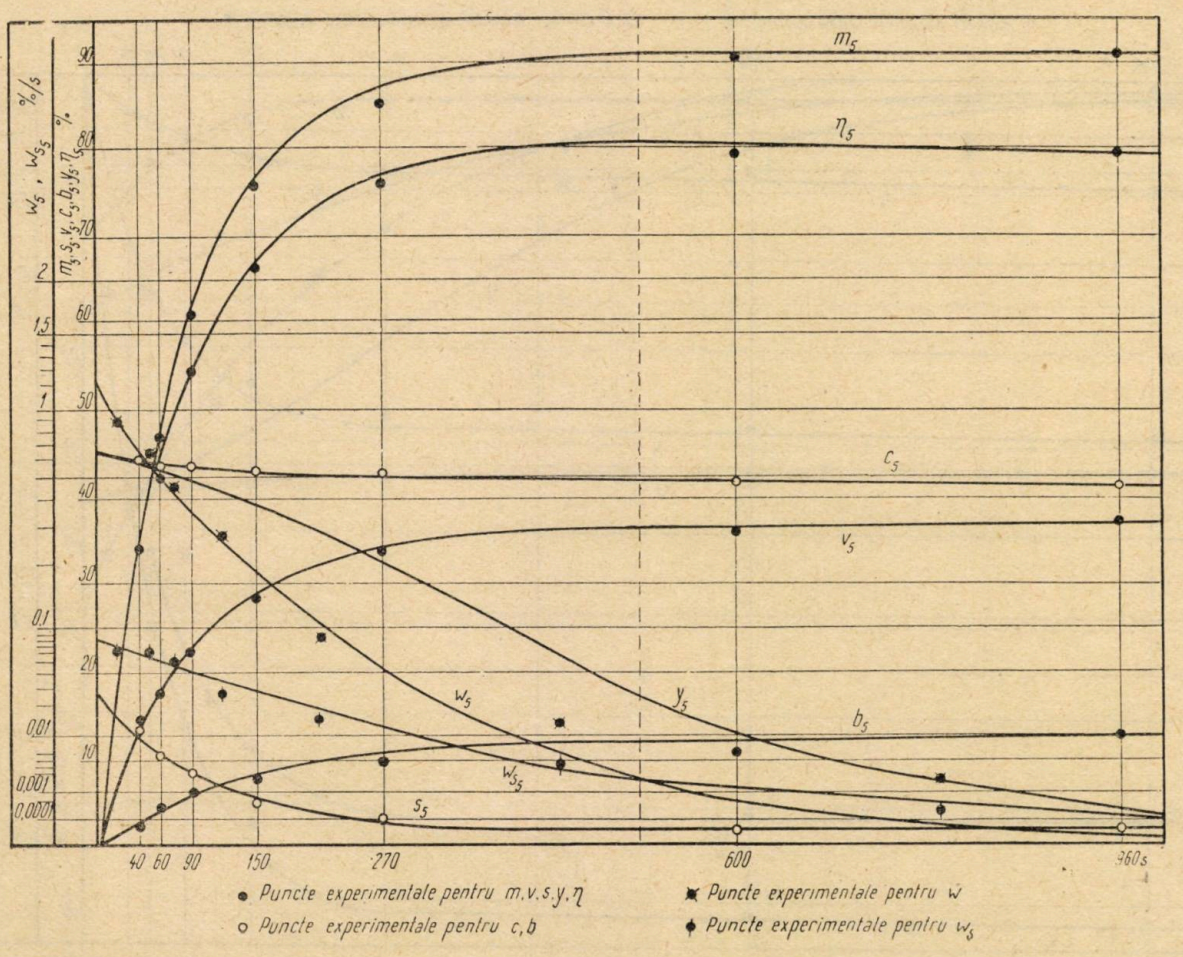


Fig. 6. — Curbele cinetice pentru clasa 0,075—0,060 mm.

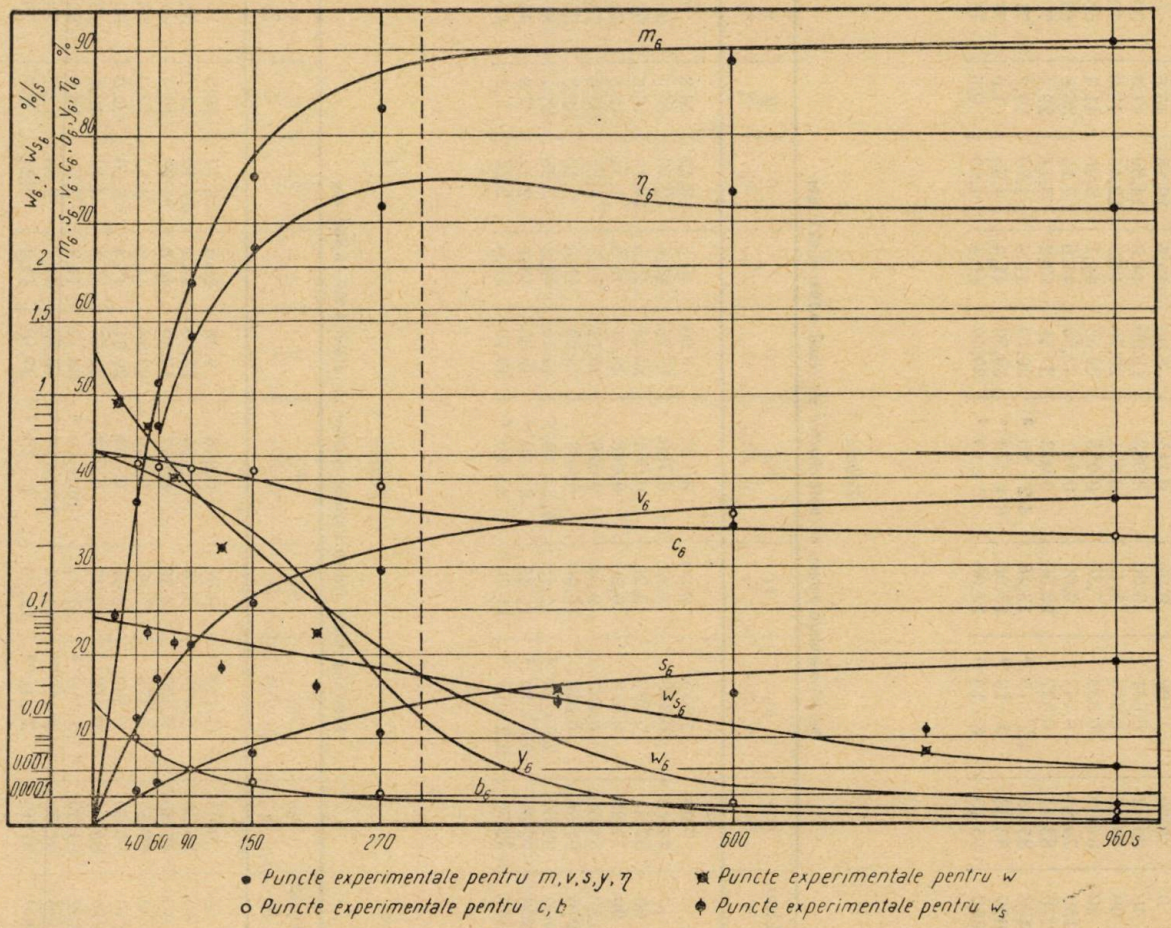


Fig. 7. — Curbele cinetice pentru clasa < 0,060 mm.

Tabela 6

Valori calculate pentru trasarea curbelor cinetice ale clasei 0,150–0,100 mm

Timp s	m_3 %	w_3 % m/s	s_3 %	w_{s_3} % s/s	v_3 %	c_3 %	b_3 %	y_3 %	η_3 %
0	0,00	1,190	0,00	0,115	0,00	45,6	19,18	45,6	0,0
40	36,52	0,681	3,90	0,083	15,20	44,6	14,30	44,0	32,6
60	48,42	0,515	5,43	0,071	20,70	44,5	12,45	43,0	43,0
90	61,00	0,339	7,30	0,055	26,55	44,1	9,90	41,4	53,8
150	74,85	0,147	9,00	0,041	32,56	44,0	7,15	36,8	65,8
270	83,44	0,027	12,50	0,013	37,81	42,2	5,11	29,4	70,9
408	85,08	$4,2\times10^{-3}$	13,48	$4,2\times10^{-3}$	39,10	41,6	4,70	19,2	71,6
600	85,38	3×10^{-4}	13,90	$8,4\times10^{-4}$	39,50	41,4	4,65	1,0	71,5
960	85,40	6×10^{-6}	14,00	5×10^{-5}	39,60	41,4	4,63	0,6	71,4

Tabela 7

Valori calculate pentru curbele cinetice ale clasei 0,100–0,075 mm

Timp s	m_4 %	w_4 % m/s	s_4 %	w_{s_4} % s/s	v %	c %	b %	y %	η %
0	0,00	1,510	0,00	0,116	0,00	46,8	18,42	46,8	0,0
40	44,40	0,789	3,84	0,780	17,75	45,6	12,50	45,4	39,6
60	57,84	0,569	5,26	0,064	23,34	45,5	19,10	43,6	52,5
90	71,25	0,348	6,90	0,048	29,51	45,3	7,54	42,5	64,3
150	84,65	0,130	9,04	0,026	35,11	44,5	4,13	38,8	73,6
270	91,56	0,018	10,90	0,008	38,69	43,6	2,40	29,3	80,7
400	92,60	$2,2\times10^{-3}$	11,45	$2,2\times10^{-3}$	39,40	43,3	2,25	18,4	81,2
600	92,69	$9,6\times10^{-5}$	11,65	3×10^{-4}	39,65	43,1	2,24	7,8	81,0
960	92,70	$2,2\times10^{-7}$	11,70	8×10^{-6}	39,79	43,0	2,24	1,8	81,0

Tabela 8

Valori calculate pentru curbele cinetice ale clasei 0,075–0,060 mm

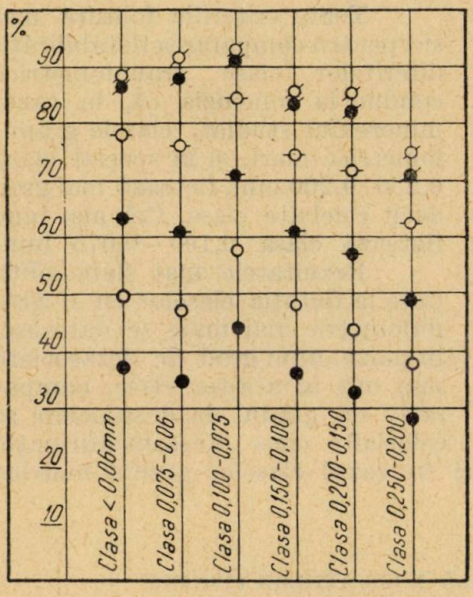
Timp s	m_5 %	w_5 % m/s	s_5 %	w_{s_5} % s/s	v %	c %	b %	y %	η %
0	0,00	1,113	0,00	0,088	0,00	45,5	16,77	45,5	0,0
40	35,20	0,695	3,07	0,066	13,16	44,9	12,60	44,1	32,1
60	47,30	0,536	4,30	0,057	17,80	44,6	10,80	43,4	44,0
90	60,90	0,373	5,80	0,046	23,08	44,3	8,50	42,0	55,1
150	76,60	0,180	8,06	0,029	29,61	43,4	5,60	39,0	68,5
270	88,10	0,042	10,45	0,012	34,76	42,5	3,03	32,4	77,6
522	91,30	$1,95\times10^{-3}$	11,85	$1,95\times10^{-3}$	36,72	41,8	2,30	16,8	80,4
600	91,50	9×10^{-4}	11,95	$1,1\times10^{-3}$	36,80	41,7	2,28	12,7	79,6
960	91,60	2×10^{-5}	12,10	1×10^{-4}	37,10	41,4	2,24	3,7	79,5

Tabela 9

Valori calculate pentru curbele cinetice ale clasei < 0,06 mm

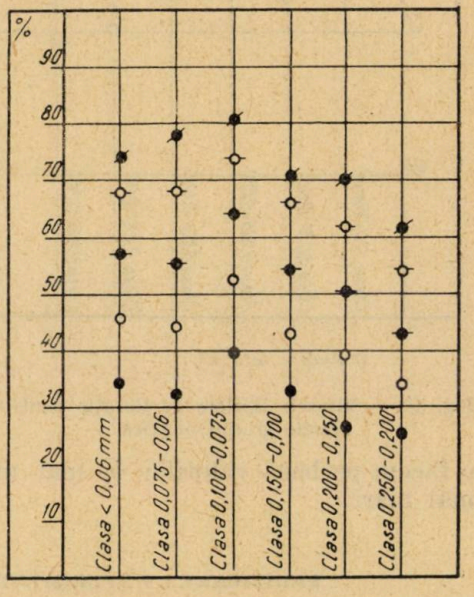
Timp s	m_6 %	w_6 % m/s	s_6 %	w_{s_6} % s/s	v_6 %	c_6 %	b_6 %	y_6 %	η_6 %
0	0,0	1,207	0,0	0,086	0,0	44,6	13,95	44,6	0,0
40	37,5	0,708	3,1	0,072	12,1	43,4	9,95	41,5	34,4
60	50,0	0,542	4,2	0,066	16,1	43,2	8,40	39,9	45,8
90	63,4	0,362	6,3	0,058	21,2	41,6	6,50	37,7	57,1
150	78,4	0,164	9,4	0,044	27,4	40,2	4,15	34,0	68,0
270	87,5	0,057	13,6	0,026	32,6	37,2	2,79	16,7	73,9
300	89,0	0,023	14,0	0,023	33,5	37,1	2,31	13,9	75,0
600	90,5	$4,1 \times 10^{-4}$	18,0	0,006	36,9	34,2	2,10	1,3	71,5
960	90,7	$3,5 \times 10^{-6}$	19,2	0,001	37,9	33,4	2,09	5×10^{-5}	71,5

Prin examinarea comparativă a curbelor cinetice ale diferitelor clase granulometrice se poate deduce că flotația acestor clase prezintă diferențe



Valori la t = 40" Valori la t = 60"
Valori la t = 90" Valori la t = 150"
Valori la t = 270" Valori la t = 600"

Fig. 8. — Extracțiile m pentru clasele granulometrice la diferite timpuri de colectare.



Valori la t = 40" Valori la t = 60"
Valori la t = 90" Valori la t = 150"
Valori la t = 270"

Fig. 9. — Randamentele η pentru clasele granulometrice la diferite timpuri de colectare.

apreciabile. Pentru a pune în evidență aceste diferențe am reprezentat în figurile 8 și 9 valorile indicilor m_i respectiv η_i pentru diferitele clase granulometrice.

Un criteriu folosit adesea pentru aprecierea flotabilităţii mineralelor este viteza iniţială de flotaţie. Din ecuaţia (4) rezultă că viteza iniţială de flotaţie este dată de relaţia

$$w_{0_i} = 100\ \psi_i\ K_i.$$

Folosind această formulă am calculat vitezele iniţiale de flotaţie ale diferitelor clase granulometrice, iar rezultatele obţinute le-am prezentat în diagrama din figura 10.

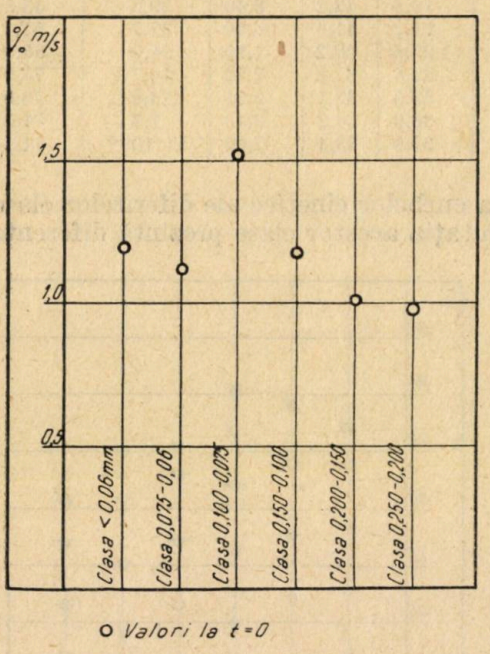


Fig. 10. — Vitezele iniţiale de flotaţie pentru clasele granulometrice.

Flotabilitatea diferită a claselor granulometrice se reflectă, atît în ecuaţiile cinetice ale indicilor, cît şi în formula vitezii iniţiale de flotaţie prin valorile diferite ale parametrilor ψ_i şi K_i. Cu cît aceste valori sînt mai mari cu atît clasa respectivă floteză mai bine.

Toate criteriile folosite mai sus pentru compararea flotabilităţii diferitelor clase granulometrice conduc la concluzia că, în cazul minereului studiat, clasele granulometrice mari, şi în special clasa 0,250-0,200 mm, floteză mai greu decît celelalte clase. Cel mai bine floteză clasa 0,100—0,075 mm.

Rezultatele mai slabe obţinute la flotaţia claselor cu o granulometrie mai mare se datoresc, în parte, unui grad de dezasociere mai mic al acestor clase, comparativ cu gradul de dezasociere al celorlalte clase. Această afirmaţie o facem pe baza valorilor ψ_i mai mici în cazul claselor granulometrice mai mari.

7. VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A ECUAŢIILOR CINETICE

Verificarea experimentală a ecuaţiilor cinetice s-a făcut folosind minereul de pirită pentru care s-au aplicat aceste ecuaţii aşa cum sa arătat mai sus.

S-a determinat experimental pentru durate diferite de flotaţie, valorile diferiţilor indici, atît pentru materialul în totalitate cît şi pentru fiecare clasă granulometrică.

În acest scop s-au executat mai multe încercări de flotaţie, în aceleaşi condiţii, cu o celulă de laborator, de plexiglas, avînd o capacitate de aproximativ 1,600 cm^3, prevăzută cu agitator mecanic. Aerul se introducea

lateral, la nivelul rotorului, fiind dat de o suflantă de laborator. S-a căutat ca în timpul flotației condițiile de lucru să fie menținute cît mai constante, mai ales debitul de aer.

Concentratele au fost colectate sub formă de fracțiuni corespunzătoare flotației cu intervalele de timp 0—40, 40—60, 60—90, 90—150, 150—270, 270—600, 600—960 secunde. Fracțiunile unei serii de încercări, executate strict în aceleași condițiuni, corespunzătoare acelorași intervale de timp, au fost cumulate pentru a se dispune de suficient material pentru analize granulometrice și chimice.

Produsele obținute au fost analizate chimic și granulometric. Rezultatele încercărilor sînt date în tabela 10.

Tabela 10

Rezultatele încercărilor de flotație și a analizelor granulometrice și chimice

Timp s	Greutatea %		Analiza granulometrică și chimică a fracțiunilor						
			0,250—0,200 mm	0,200—0,150 mm	0,150—0,100 mm	0,100—0,075 mm	0,075—0,060 mm	< 0,060 mm	Toată fracțiunea
40	14,7	%	4,5	13,5	15,6	26,9	2,7	36,8	100
		%S	42,9	43,8	44,2	46,2	45,0	41,9	43,8
60	4,9	%	4,2	12,5	15,3	24,0	3,2	40,8	100
		%S	42,6	42,7	43,0	43,1	43,3	41,6	42,4
90	4,4	%	4,5	12,8	14,9	22,5	3,6	41,7	100
		%S	42,3	43,4	42,3	43,0	43,3	41,2	42,2
150	4,8	%	5,8	13,5	15,6	21,2	3,6	40,2	100
		%S	41,4	39,9	41,8	41,2	42,3	37,2	39,6
270	3,7	%	3,2	17,7	17,7	18,0	3,7	42,7	100
		%S	39,3	32,7	38,0	40,1	39,4	27,6	34,0
600	3,5	%	4,1	12,4	8,8	9,4	2,3	63,0	100
		%S	36,4	32,9	32,6	33,3	31,4	16,6	22,7
960	2,3	%	3,7	7,4	9,8	10,4	1,9	66,8	100
		%S	22,2	19,8	15,4	15,4	14,7	8,4	11,3
Total conc.	38,3	%	4,4	13,2	14,4	21,9	3,0	43,1	100
		%S	40,7	40,6	41,4	43,0	41,4	33,4	38,1
Steril	61,7	%	5,7	13,1	13,7	20,5	3,1	43,9	100
		%S	6,6	4,4	4,6	2,2	2,2	2,1	3,0
Total	100	%	5,2	13,2	14,0	21,0	3,1	43,5	100
		%S	17,7	18,3	19,2	18,4	16,8	14,0	16,5

Pe baza acestora s-au calculat mai întîi indicii flotației, pentru tot materialul, corespunzător duratelor de flotație de 40, 60, 90, 150, 270, 600, 960 secunde, valorile obținute sînt date în tabela 11.

Tabela 11

Valori experimentale ale indicilor flotației minereului

Timp s	m %	w^*) % m/s	s %	$w_s{}^*$) % s/s	v %	c %	b %	η %
40	39,2	0,980	3,76	0,094	14,7	43,8	11,75	35,4
60	51,9	0,635	5,22	0,073	19,6	43,5	9,85	46,7
90	63,1	0,370	6,61	0,046	24,0	43,3	8,00	56,5
150	74,7	0,195	8,41	0,030	28,8	42,7	5,85	66,3
270	82,1	0,062	10,30	0,016	32,5	41,7	4,35	71,8
600	87,1	0,015	13,40	0,009	36,0	39,9	3,32	73,7
960	88,7	0,004	15,84	0,007	38,3	38,1	3,03	72,9

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

Pentru compararea valorilor date de ecuațiile stabilite teoretic cu rezultatele experimentale, acestea din urmă au fost însemnate prin puncte în figura 1 unde sînt trasate curbele cinetice reprezentînd funcțiile teoretice.

De asemenea, s-au calculat indicii de flotație și pentru fiecare clasă granulometrică, corespunzători acelorași durate de flotație. Valorile obținute sînt date în tabelele 12, 13, 14, 15, 16, 17 iar pentru comparare cu

Tabela 12

Valori experimentale ale indicilor flotației clasei 0,250 – 0,200 mm

Timp s	m_1 %	$w_1{}^*$) % m/s	s_1 %	$w_{s_1}{}^*$) % s/s	v_1 %	c_1 %	b_1 %	η_1 %
40	30,9	0,775	3,79	0,095	12,78	42,9	14,10	27,1
60	40,4	0,475	5,01	0,061	16,76	42,8	12,80	35,4
90	49,5	0,303	6,15	0,038	20,54	42,6	11,30	43,3
150	62,1	0,210	7,95	0,030	25,94	42,5	8,98	54,1
270	67,0	0,041	8,80	0,007	28,12	42,1	8,14	58,2
600	72,8	0,018	10,15	0,004	30,94	41,7	6,95	62,6
960	74,8	0,007	11,60	0,004	32,55	40,7	6,64	67,8

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

Tabela 13

Valori experimentale ale indicilor flotației clasei 0,200 – 0,150 mm

Timp s	m_2 %	$w_2{}^*$) % m/s	s_2 %	$w_{s_2}{}^*$) % s/s	v_2 %	c_2 %	b_2 %	η_2 %
40	36,1	0,950	4,05	0,101	15,04	43,7	13,75	32,1
60	47,0	0,545	5,48	0,072	19,72	43,6	12,05	41,5
90	57,1	0,338	6,63	0,038	23,96	43,6	10,35	50,5
150	68,0	0,181	8,54	0,032	28,92	43,0	8,24	59,4
270	77,9	0,083	10,75	0,018	33,78	42,2	6,10	67,2
600	84,0	0,018	12,71	0,006	37,14	41,0	4,67	71,3
900	85,3	0,004	13,91	0,003	38,40	40,6	4,36	71,4

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

Tabela 14

Valori experimentale ale indicilor flotației clasei 0,150 – 0,100 mm

Timp s	m_3 %	w_3*) % m/s	s_3 %	w_{s_3}*) % s/s	v_3 %	c_3 %	b_3 %	η_3 %
40	38,6	0,960	4,12	0,103	16,48	44,9	14,09	34,5
60	50,8	0,610	5,77	0,083	21,91	44,4	12,10	45,0
90	61,0	0,340	7,30	0,051	26,55	44,0	10,20	53,7
150	72,8	0,197	9,15	0,031	31,97	43,6	7,63	63,7
270	80,4	0,064	10,88	0,014	35,79	43,2	5,89	69,5
600	84,2	$10^{-3} \times 11,5$	12,24	0,004	38,03	42,5	4,90	71,9
960	85,4	$10^{-3} \times 3,3$	14,00	0,004	39,60	41,4	4,63	71,4

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

Tabela 15

Valori experimentale ale indicilor flotației clasei 0,100 – 0,075 mm

Timp s	m_4 %	w_4*) % m/s	s_4 %	w_{s_4}*) % s/s	v_4 %	c_4 %	b_4 %	η_4 %
40	47,15	1,180	3,90	0,097	18,79	46,2	13,65	43,3
60	60,40	0,663	5,55	0,083	24,44	45,6	9,65	55,0
90	71,25	0,362	6,90	0,045	29,11	45,1	7,50	64,4
150	82,15	0,182	8,65	0,029	33,99	44,5	4,98	73,5
270	88,90	0,056	10,35	0,010	37,08	44,2	3,25	78,5
600	91,80	0,009	10,70	$10^{-3} \times 2,8$	38,68	43,6	2,46	81,1
960	92,70	$10^{-3} \times 2,5$	11,70	$10^{-3} \times 2,8$	39,79	43,0	2,24	81,0

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

Tabela 16

Valori experimentale ale indicilor flotației clasei 0,075 – 0,060 mm

Timp s	m_5 %	w_5*) % m/s	s_5 %	w_{s_5}*) % s/s	v_5 %	c_5 %	b_5 %	η_5 %
40	34,2	0,850	2,9	0,073	12,74	45,0	12,50	31,3
60	47,6	0,670	4,3	0,072	17,94	44,5	10,90	43,3
90	60,9	0,450	5,8	0,048	23,08	44,4	8,50	55,1
150	75,2	0,240	7,5	0,028	28,76	44,0	5,80	67,8
270	85,5	0,085	9,2	0,015	33,12	43,4	3,70	76,3
600	90,4	0,015	10,7	0,005	35,76	42,5	2,30	79,6
960	91,6	0,003	12,1	0,004	37,10	41,4	2,24	79,5

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

Tabela 17

Valori experimentale ale indicilor flotației clasei < 0,06 mm

Timp s	m_6 %	w_6*) % m/s	s_6 %	ws_6*) % s/s	v %	c %	b %	η %
40	37,4	0,935	3,62	0,091	12,4	41,9	9,95	33,8
60	51,2	0,690	4,87	0,063	17,1	41,8	8,20	46,3
90	63,4	0,406	6,35	0,049	21,2	41,6	6,50	57,1
150	75,3	0,198	8,19	0,031	25,7	41,0	4,62	67,1
270	83,4	0,059	10,50	0,019	29,3	39,3	3,86	71,9
600	88,6	0,019	15,20	0,014	34,4	35,9	2,42	73,4
960	90,7	0,006	19,20	0,011	37,9	33,4	2,09	71,5

*) valori medii pe durata colectării fracțiunii.

valorile date de ecuațiile stabilite teoretic, ele au fost însemnate prin puncte pe figurile 2, 3, 4, 5, 6, 7 în care sînt trasate curbele reprezentînd funcțiile deduse teoretic.

Se vede din această comparare, că rezultatele experimentale verifică destul de bine ecuațiile stabilite pe cale teoretică.

О КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ТЕХНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Применяя уравнения, касающиеся кинетики флотации, установленные в одной из предыдущих работ [1], в настоящей работе авторы выводят уравнения, выражающие зависимость двух технических показателей флотации в зависимости от времени флотации, а именно: содержания полезного вещества в пустой породе и содержания полезного вещества в первичных фракциях концентрата.

Поскольку в предыдущих работах [1], [2] были установлены кинетические уравнения остальных технических показателей флотации, в результате настоящего исследования удалось получить кинетические уравнения для всех технических показателей, используемых на практике (m, v, c, b, η), а также для других показателей, которые хотя и не имеют в настоящее время практического применения, но представляют интерес для изучения протекания процесса флотации. Этими последними показателями являются: скорость флотации полезного ископаемого, скорость w_s флотации пустой породы, выход s пустой породы в концентрат и содержание y полезного вещества в первичных фракциях концентрата.

В настоящей работе теоретическим путем установлено, что максимальный к.п.д. флотации получается при скорости флотации полезного ископаемого, равной средней скорости флотации остальных минералов, находящихся в руде. На основании этого можно определить время флотации, соответствующее максимальному к.п.д.

Установленные уравнения были применены к случаю флотации пиритовой руды путем построения кинетических кривых всех технических показателей флотации как для всей руды, так и для различных ее гранулометрических классов.

Кинетические кривые, соответствующие флотации всей руды, выявили результаты, получаемые при флотации руды в зависимости от принятого времени флотации.

Кинетические кривые, соответствующие флотации различных гранулометрических классов позволили установить, что материал крупных размеров, в частности класс 0,250—0,200 мм, флотируется труднее всего. Лучше всего флотируется гранулометрический класс 0,100—0,075 мм.

Авторы провели экспериментальные исследования для проверки кинетических уравнений показателей флотации. Эти экспериментальные исследования привели к заключению, что установленные теоретическим путем уравнения подтверждаются в достаточной степени экспериментальными результатами.

Авторы считают, все же, необходимым провести экспериментальные исследования и с другими пробами руды.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кинетические кривые флотации руды.
Рис. 2. — Кинетические кривые класса 0,250—0,200 мм.
Рис. 3. — Кинетические кривые класса 0,200—0,150 мм.
Рис. 4. — Кинетические кривые класса 0,150—0,100 мм.
Рис. 5. — Кинетические кривые класса 0,100—0,075 мм.
Рис. 6. — Кинетические кривые класса 0,075—0,060 мм.
Рис. 7. — Кинетические кривые класса $< 0{,}060$ мм.
Рис. 8. — Выход m для гранулометрических классов при различном времени флотации.
Рис. 9. — К.п.д. η для гранулометрических классов при различном времени флотации.
Рис. 10. — Начальные скорости флотации для гранулометрических классов.

SUR LES ÉQUATIONS CINÉTIQUES DES INDICES TECHNIQUES DE LA FLOTTATION

RÉSUMÉ

A l'aide des équations établies dans un travail antérieur [1], concernant la cinétique de la flottation, les auteurs déduisent dans le présent travail les équations exprimant la variation, fonction de la durée de la flottation, de deux indices techniques de la flottation, à savoir : celui de la teneur en substance utile des stériles et celui de la teneur en substance utile des fractions élémentaires du concentré.

Ayant établi dans des travaux antérieurs [1], [2] les équations cinétiques des autres indices techniques de la flottation, les auteurs sont parvenus à établir des équations cinétiques pour tous les indices techniques utilisés dans la pratique courante (m, v, c, b, η) ainsi que pour d'autres indices qui, tout en n'étant pas en usage actuellement dans la pratique,

présentent toutefois de l'intérêt pour la connaissance de la marche du processus de flottation. Ces derniers indices sont : la vitesse w de flottation du minerai utile, la vitesse w_s de flottation du stérile, l'extraction s du stérile dans le concentré, ainsi que la teneur y en substance utile des fractions élémentaires du concentré.

Il a été établi dans le présent travail, par voie théorique, que le rendement maximum de la flottation est atteint lorsque la vitesse de flottation du minéral utile est égale à la vitesse de flottation moyenne des autres minéraux qui se trouvent dans le minerai. En vertu de cette constatation, on peut déterminer le temps de flottation correspondant au rendement maximum.

Les équations établies ont été appliquées au cas de la flottation d'un minerai de pyrite et l'on a tracé les courbes cinétiques de tous les indices techniques de la flottation, tant pour le minerai tout entier, que pour ses différentes classes granulométriques.

Les courbes cinétiques correspondant à la flottation du minerai tout entier ont mis en évidence les résultats obtenus lors de la flottation du minerai, en fonction du temps de flottation adopté.

Les courbes cinétiques correspondant à la flottation des différentes classes granulométriques ont permis de constater que le matériel aux grandes dimensions, notamment celui de la classe 0,250—0,200 mm, flotte le plus difficilement. La classe granulométrique 0,100—0,075 mm est celle qui flotte le mieux.

Les auteurs ont fait des essais expérimentaux afin de vérifier les équations cinétiques des indices de la flottation. Ces essais ont conduit à la conclusion que les équations établies par voie théorique sont assez bien vérifiées par les résultats expérimentaux. Les auteurs considèrent toutefois que des essais expérimentaux sur d'autres échantillons de minerai sont encore nécessaires.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes cinétiques de la flottation du minerai.
Fig. 2. — Courbes cinétiques pour la classe 0,250—0,200 mm.
Fig. 3. — Courbes cinétiques pour la classe 0,200—0,150 mm.
Fig. 4. — Courbes cinétiques pour la classe 0,150—0,100 mm.
Fig. 5. — Courbes cinétiques pour la classe 0,100—0,075 mm.
Fig. 6. — Courbes cinétiques pour la classe 0,075—0,060 mm.
Fig. 7. — Courbes cinétiques pour la classe $<$ 0,060 mm.
Fig. 8. — Extractions m pour les classes granulométriques, à différents temps de collection.
Fig. 9. — Rendement η pour les classes granulométriques, à différents temps de collection.
Fig. 10. — Vitesses initiales de flottation des classes granulométriques.

BIBLIOGRAFIE

1. I. HUBER PANU, *Contribuţii la studiul cinetic al flotaţiei.* Comunicările Academiei R.P.R., **VI**, *1*, 119 (1956).
2. I. HUBER PANU, BUJOR GEORGESCU, *Variaţia indicilor tehnologici ai flotaţiei în funcţie de durata procesului în cazul producerii unui singur concentrat.* Studii şi cercetări de metalurgie, **I**, *1*, 149—172 (1956).

ROCI ARGILOASE INDIGENE CU POSIBILITĂŢI DE FOLOSIRE ÎN LOCUL BAUXITEI, ÎN INDUSTRIA ALUMINIULUI

DE

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU

Producţia mondială de alumină şi aluminiu este realizată, mai ales, plecînd de la bauxită de calitate superioară.

Insuficienţa zăcămintelor de astfel de bauxite pe plan mondial şi mai ales lipsa sau insuficienţa unor astfel de zăcăminte în anumite ţări, a determinat căutarea posibilităţii de a utiliza bauxite de calitate inferioară sau materii prime în general mai sărace în alumină, decît bauxitele.

S-a ajuns la utilizarea pentru extragerea aluminei şi a aluminiului, sau pentru prepararea unor aliaje de aluminiu [2], [9], [10], [11] a alunitelor, leucitului, nefelinului, rocilor argiloase şi rocilor feldspatice.

Aceste roci şi minerale au fost utilizate uneori pe scară industrială, alteori au făcut numai obiectul unor încercări în staţii pilot, cum este — după cîte ştim — cazul rocilor feldspatice (labradorite) din Norvegia.

Nefelinul este utilizat numai în U.R.S.S. unde rezultă ca subprodus la prepararea sienitelor nefelinice din peninsula Kola, pentru obţinerea concentratelor de apatită. Recent s-a pus în U.R.S.S. problema exploatării şi a altor zăcăminte cu nefelin.

Alunitele se utilizează industrial în S.U.A. şi în Italia, unde se foloseşte şi leucitul.

Ţara noastră dispune de zăcăminte de bauxită, care pot asigura pentru un oarecare interval de timp dezvoltarea unei industrii a aluminei şi aluminiului, dar pentru producţii mari şi pe lungă durată este necesar să se examineze, care sînt materiile prime, altele decît bauxita, pe care le putem avea în ţară şi care sînt caracteristicile lor.

Este evident că epuizarea acestui subiect constituie o problemă vastă cu multe aspecte de ordin geologic, chimic şi tehnologic.

În nota de faţă, vom căuta să schiţăm aspectul general al problemei în ţara noastră şi să precizăm situaţia pentru cîteva dintre materialele argiloase a căror examinare am socotit că prezintă interes şi poate rezolva problema într-o primă aproximaţie.

Principial, în ţara noastră merită să fie examinate resursele posibile de roci argiloase, care ar putea corespunde din punct de vedere cantitativ şi calitativ. Se poate pune problema unor roci eruptive cu feldspaţi, fie calco-sodici mai bogaţi în aluminiu, fie alcalini mai săraci în aluminiu dar cu un conţinut de potasiu care ar putea contribui eventual şi la rezolvarea unor probleme în legătură cu îngrăşămintele chimice, pentru agricultură. Este de examinat, mai ales din punct de vedere geologic, posibilitatea unor zăcăminte de alunite şi de leucit.

Cercetarea de detaliu a masivului de sienite feldspatice şi nefelinice de la Ditrău va putea să precizeze, dacă prin prepararea mecanică nu vor rezulta, pe lîngă concentrate cu elemente rare, feldspaţi şi nefelin a căror valorificare să prezinte interes economic.

Masa importantă de pegmatite din regiunea Voineasa este şi ea interesantă pentru valorificarea feldspaţilor paralel cu muscovita ; considerăm însă că interesul este mai mare pentru utilizarea în ceramică decît în industria aluminiului, pentru care s-ar putea să fie cantităţi relativ prea mici.

Dată fiind existenţa unor mari mase de cinerite vulcanice, care pot avea conţinuturi convenabile de aluminiu nu este lipsit de interes să fie făcută o inventariere informativă a lor, sub raportul compoziţiei chimice şi al perspectivelor de rezerve.

Din datele sumare din literatura geologică rezultă [1], că masele importante de cinerite dacitice corespunzătoare tufului de Dej, de Slănic şi Ocnele Mari au 13,89 pînă la 16,18% Al_2O_3. Analiza tufului de Copăcel (Ocnele Mari) indică 15,42% Al_2O_3, ceea ce confirmă datele din literatură.

Pentru cineritele situate deasupra tufului de Dej, inclusiv cel de Ghiriş, gros de peste 10 metri nu există date [1].

Cinerite andezitice interesante şi din punct de vedere cantitativ nu sînt decît cele din Moldova asupra cărora există o singură analiză [1], care indică 19,16% Al_2O_3.

Rocile eruptive granitice au conţinuturi relativ mici de alumină. În granitele din Dobrogea [5], [6], [7] conţinutul de Al_2O_3 este cuprins între 7,76 şi 13,26%. Aproximativ în aceleaşi limite variază conţinutul de Al_2O_3 şi al altor granite din ţară.

În granodioritele din regiunea Ocna de Fier [8] proporţia de Al_2O_3 poate ajunge pînă la 15,27%.

În roci mai bazice cu plagioclazi se poate ajunge la peste 20% Al_2O_3.

Inventarierea informativă pentru rocile eruptive, din punctul de vedere al compoziţiei chimice şi perspectivelor de rezerve nu este încă făcută. Ca şi pentru cinerite ea ar putea fi utilă.

O perspectivă interesantă oferă eventualele concentrate de disten, care s-ar putea obţine din zăcămintele din Munţii Făgăraş, din Munţii Lotrului şi din Munţii Sebeş.

Continuarea lucrărilor începute în legătură cu distenul pentru materiale refractare va lămuri problema şi pentru industria aluminiului, căreia s-ar putea să-i ofere concentrate mai valoroase decît bauxita (peste 55% Al_2O_3).

Cîmpul de cercetare este foarte vast, noi ne mărginim să trecem în revistă unele roci argiloase, care fie prin caracterul lor, fie mai ales prin masa şi condiţiile de extracţie convenabile se impun atenţiei şi indică principial probabilităţi favorabile.

Dacă studiile geologice vor mai scoate în evidenţă şi alte posibilităţi mai interesante, ele îşi vor putea aduce în timp contribuţia.

Rocile argiloase sînt foarte variate şi nu există pînă în momentul de faţă o clasificare ştiinţifică acceptată de marea majoritate a specialiştilor.

Se consideră rocă argiloasă o rocă cu grăunţii dominant mai mici de 0,02 mm diametru şi alcătuită în cea mai mare parte din *substanţă argiloasă*.

Prin *substanţă argiloasă* se înţelege, de obicei, masa de particule fine solubilă la fierbere în acid sulfuric concentrat şi alcătuită din minerale argiloase, silicaţi de magneziu hidrataţi, minerale din grupa micei şi minerale aluminoase.

Mineralele argiloase sînt silicaţi hidrataţi produşi prin fenomene de alteraţie şi cuprind grupa caolinitului, grupa alofanoidă şi grupa montmorillonitului inclusiv pirofilitul.

Silicaţii de magneziu, cuprinşi incidental în substanţa argiloasă, sînt talcul, saponita şi serpentinele.

Micele de orice fel în particule fine, solubile în acid sulfuric, sînt considerate că fac parte din *substanţa argiloasă*, de asemenea hidrargilitul, diasporul şi böhmitul.

Rocile argiloase pot fi mai mult sau mai puţin plastice sau neplastice.

Cele plastice sînt argilele propriu-zise iar cele neplastice cuprind argile şistoase, şisturi argiloase şi argile întărite cunoscute în literatură sub numele de „flint clay".

Rocile argiloase cu un conţinut mai mare de 5% de carbonat de calciu (uzual calcită 5—16%) sînt argile marnoase. Dacă carbonatul de calciu este în proporţie mai mare de 16%, roca este o marnă.

Pentru industria aluminiului sînt interesante rocile argiloase cu conţinut relativ mare de alumină. Pentru utilizarea în procedee cu dizolvare în acizi, carbonatul de calciu este dăunător, pentru alte procedee, de exemplu var — sodă, poate fi acceptat. În general însă, argilele marnoase sînt sărace în alumină, aşa că din această cauză nu sînt interesante.

Rocile argiloase pot prezenta interes pentru industria aluminiului numai dacă se găsesc în cantităţi mari şi în condiţii avantajoase pentru extracţie.

Sînt de luat în consideraţie fie aflorimentele mari la zi, fie argilele în zăcăminte mari în exploatare şi pentru alte scopuri, fie rocile argiloase cu proprietăţi deosebite şi care s-ar putea exploata economic.

Pentru a avea o imagine cît mai cuprinzătoare vom schiţa distribuţia rocilor argiloase, în general, în ţara noastră.

În regiunea subcarpatică din Muntenia şi Oltenia se cunosc roci argiloase în Pliocen şi în Miocen. Argilele şi marnele levantine, care apar adesea la zi în mase mari credem că sînt sărace în alumină, dar nu avem încă date certe asupra lor. Cunoaşterea lor sistematică din punct de vedere fizico-chimic ar aduce un important aport mai ales în problema materialelor de construcţie.

Argilele şi marnele care apar ici şi colo în Dacianul din aceeaşi regiune le socotim lipsite de interes din punct de vedere cantitativ şi calitativ. În schimb, va trebui să fie cercetate marnele pontice care apar în masă în regiunile Glodeni şi Ceptura — Călugăreni — Tătaru.

În particular, argilele din baza Ponţianului — stratele cu *Paradacna abichi* (R. Hoernes) — groase de 30—50 m urmează să fie cercetate în aceleaşi regiuni şi nu este exclus să prezinte interes eventual şi pentru refractare sau materiale de construcţie.

În Meoţianul din Muntenia şi Oltenia credem că nu sînt roci argiloase interesante.

Rocile argiloase moldaviene (Meoţian inferior) din Podişul Moldovenesc socotim că sînt impure şi nu pot fi luate în consideraţie.

În Miocenul din tot cuprinsul ţării sînt numeroase argile şi bentonite. Date fiind caracterele speciale ale bentonitelor ne vom ocupa separat de ele.

În ceea ce priveşte argilele semnalăm pe cele sarmaţiene începînd din Valea Suşiţei spre nord, care urmează să fie cercetate. De asemenea, nu putem spune nimic despre argilele tortoniene şi helveţiene din toată zona subcarpatică. Evident nu ne facem mari iluzii asupra calităţii lor, dar nu sîntem în drept să excludem unele posibilităţi. Paleogenul şi Miocenul din bazinul Transilvaniei au numeroase argile care reprezintă un semn de întrebare.

Eocenul din zona flişului are şi el roci argiloase, care sînt probabil necorespunzătoare şi în general aşezarea geografică este nefavorabilă pentru transport.

Cretacicul carpatic pare a nu oferi nimic interesant.

În schimb în Cretacicul din Dobrogea sînt cantonate zăcămintele importante de argile din regiunea Medgidia — Castelul — Cuza Vodă — Mircea Vodă.

Parte din aceste argile sînt albe caolinoase şi cu foarte puţin nisip ceea ce permite utilizarea lor în fabricarea hîrtiei.

Zăcămintele au caracterul unor depuneri stratiforme lenticulare, intercalate într-un complex de nisipuri şi pietrişuri apţiene. Grosimea stratelor de argilă variază de la 0,2 la 20 m şi prezintă continuitate pe distanţă de cîteva sute de metri. Înclinarea stratelor variază de la 0 la 10° şi dă zăcămîntului un aspect uşor ondulat.

Calitatea argilelor este variabilă atît din punctul de vedere al conţinutului de nisip, cît şi din punctul de vedere al culorii şi frecvenţei concreţiunilor feruginoase. Doar mai puţin de 50% din argile sînt albe şi cu conţinut mic de nisip, aşa încît să poată fi întrebuinţate în industria hîrtiei, restul se utilizează în mică măsură în industria ceramică, în prepararea nisipurilor de turnătorie, a unor refractare silico-argiloase etc.

Argilele albe utilizabile pentru hîrtie, nu se pot obţine decît în urma unei extracţii selective din zăcămînt şi a trierii manuale după extracţie. În aceste condiţii aproximativ 50% din argile sau sînt lăsate în zăcămînt, sau sînt depozitate pe halde fără a putea fi utilizate.

Zăcămintele de argilă sînt uneori acoperite numai de loess, aşa încît pot fi exploatate la zi după înlăturarea acestui loess. În alte cazuri,

zăcămintele de argilă sînt acoperite sub loess, fie de pietrişuri şi nisipuri apţiene, fie uneori şi de depozite sarmaţiene transgresive peste Apţian. Sarmaţianul este de obicei în această regiune foarte subţire şi apare ici şi colo pe arii destul de restrînse între Apţian şi loess.

În cazul acoperirilor mai importante, se impune exploatarea subterană a argilelor, ceea ce este mai costisitor şi se caută să se evite.

Pentru realizarea producţiei necesare pentru 15—20 ani se deschide cariera de la punctul Gherghina lîngă Mircea Vodă, unde se caută să se concentreze întreaga exploatare.

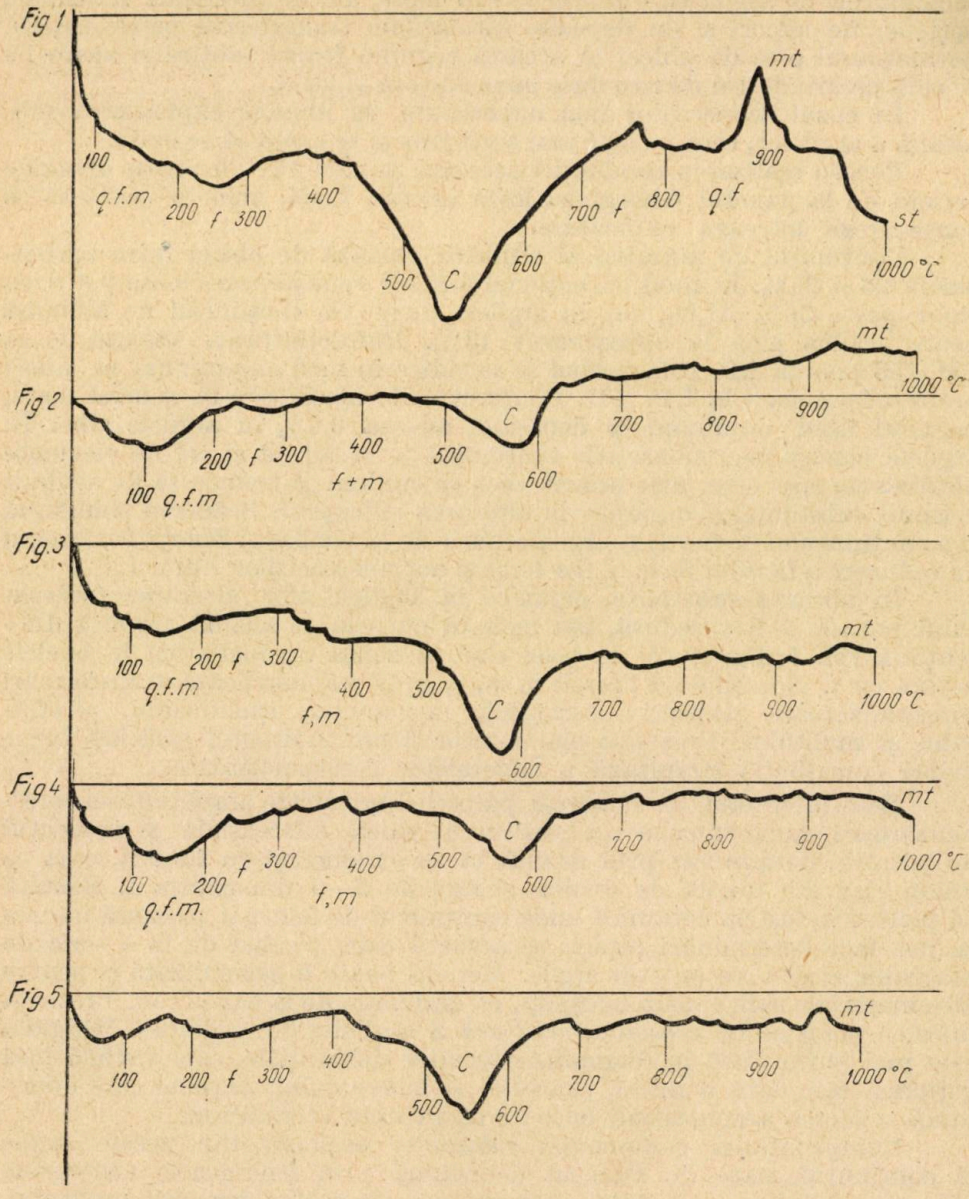
Conţinutul de alumină al argilelor variază de obicei între aproximativ 23 şi 25%. În mod excepţional argilele cenuşii-negricioase pot avea chiar peste 30% Al_2O_3, iar în argilele nisipoase conţinutul de alumină poate scădea pînă la aproximativ 13%. Refractaritatea variază de la I.P. 158 pînă la I.P. 165, putînd să se ridice în mod excepţional pe unele probe selecţionate la I.P. 167. Conţinutul de alcali este în general mare, potasiul fiind dominant şi depăşind adesea 0,6% în argilele albe. În argilele cenuşii-negricioase atît conţinutul de alcali cît şi cel de elemente alcalino-teroase este mai scăzut ceea ce credem că trebuie să fie atribuit acţiunii substanţelor organice în alterarea silicaţilor. Scăderea simultană şi a conţinutului de fier (ex. argila cenuşie de la Giabacu) denotă fenomenul de reducere a fierului feric în fier feros şi acţiunea acizilor humici.

În absenţa substanţei organice în argilele albe alterarea feldspatului potasic a fost redusă, aşa încît în curbele de analiză termică diferenţială (pl. I, fig. 2—5) se vede clar prezenţa microclinului în buclele notate cu *f*. Notaţiile cu literele *q*, *m*, *c*, *p*, şi *mt* marchează transformări corespunzătoare respectiv cuarţului, muscovitei, caolinitului, pirofilitului şi mulitului. Prezenţa mai multor litere în dreptul aceleiaşi bucle indică contribuţia simultană a mineralelor corespunzătoare.

Este interesant de remarcat paralelismul dintre amplitudinea corespunzătoare microclinului în analiza termică diferenţială şi procentul de potasiu, determinat prin analiză la spectrometrul cu flacără, ceea ce reiese clar din tabela de analize şi figurile 2—5 din planşa I. Rezultă că pentru industria ceramică unde conţinutul de feldspat prezintă interes se pot face determinări rapide pe această cale, plecînd de la o serie de diagrame etalon ale acestor argile. Metoda poate fi generalizată şi pentru alte materiale care conţin feldspaţi, cu etalonare de la caz la caz. Prezenţa micelor potasice în *substanţa argiloasă* a argilelor din regiunea Medgidia este mai puţin clară în diagramele termice diferenţiale, este vizibilă însă acţiunea complexă a micei, cuarţului şi feldspatului, acţiune care determină scăderea amplitudinii buclei *c* aparţinînd caolinitului.

Complexitatea compoziţiei *substanţei argiloase* din aceste argile şi conţinutul mare de feldspat determină prin fenomenele endoterme aferente, reducerea efectului exoterm corespunzător formării mulitului, care este abia schiţat în buclele *mt*.

Avînd în vedere că în exploatarea actuală se pierde aproximativ 50% din argilă, care nu poate fi utilizată, folosirea acestei argile ar reprezenta o scădere de preţ de cost la carieră de la 80 la 40 lei/tonă. La producţia actuală de argilă s-ar realiza în plus la preţul astfel redus o



PLANŞA I

Fig. 1. — Caolin spălat de Aghireş.
Fig. 2. — Argilă albă cu nuanţă cenuşie din regiunea Medgidia.
Fig. 3. — Argilă albă cu nuanţă gălbuie din regiunea Medgidia.
Fig. 4. — Argilă cenuşie din regiunea Medgidia.
Fig. 5. — Argilă albă cu nuanţă cărămizie din regiunea Medgidia.

valoare anuală de 1 600 000 lei. Acest calcul duce la concluzia că indiferent de problema utilizării pentru industria aluminiului, apare pentru aceste argile problema altor utilizări imediate, care credem că pot fi găsite cu înțelegere și chibzuială în domeniul ceramicii fine și ceramicii brute.

Pentru utilizarea în industria aluminiului, rezervele determinate pînă acum nu reprezintă o asigurare a unei mari producții pe lungă durată, dar perspectivele geologice sînt mult mai mari. Prețul de cost în condiții îmbunătățite de exploatare va putea fi scăzut mult sub cel actual, probabil la 10—20 lei/tonă.

★

În Liasicul din țara noastră sînt cunoscute zăcăminte foarte mari de argile refractare. Asemenea argile se extrag în Munții Pădurea Craiului în cadrul exploatării Suncuiuș, la Cristian și la Holbav.

După G. Manolescu [12], [13] și depozitele de șisturi argiloase din regiunea Vai de Ei — Schela — Viezuroiu sînt tot liasice.

De asemenea, Liasicului îi aparțin și argilele refractare de la Anina.

Dacă în Liasicul din Banat se găsesc șisturi argiloase în mase importante, care — fără să fie refractare — ar putea prin conținutul lor de Al_2O_3 să prezinte interes ca eventuală materie primă pentru industria aluminiului, este o întrebare la care nu se poate răspunde pe baza datelor geologice cunoscute astăzi.

Examinarea și a unei asemenea posibilități cu ocazia cercetărilor geologice pentru alte scopuri ar putea prezenta interes.

Pentru problema materiilor prime pentru industria aluminiului, argilele de la Cristian și Holbav nu prezintă interes din punct de vedere cantitativ.

În aceeași situație se găsesc și șisturile argiloase refractare de la Anina.

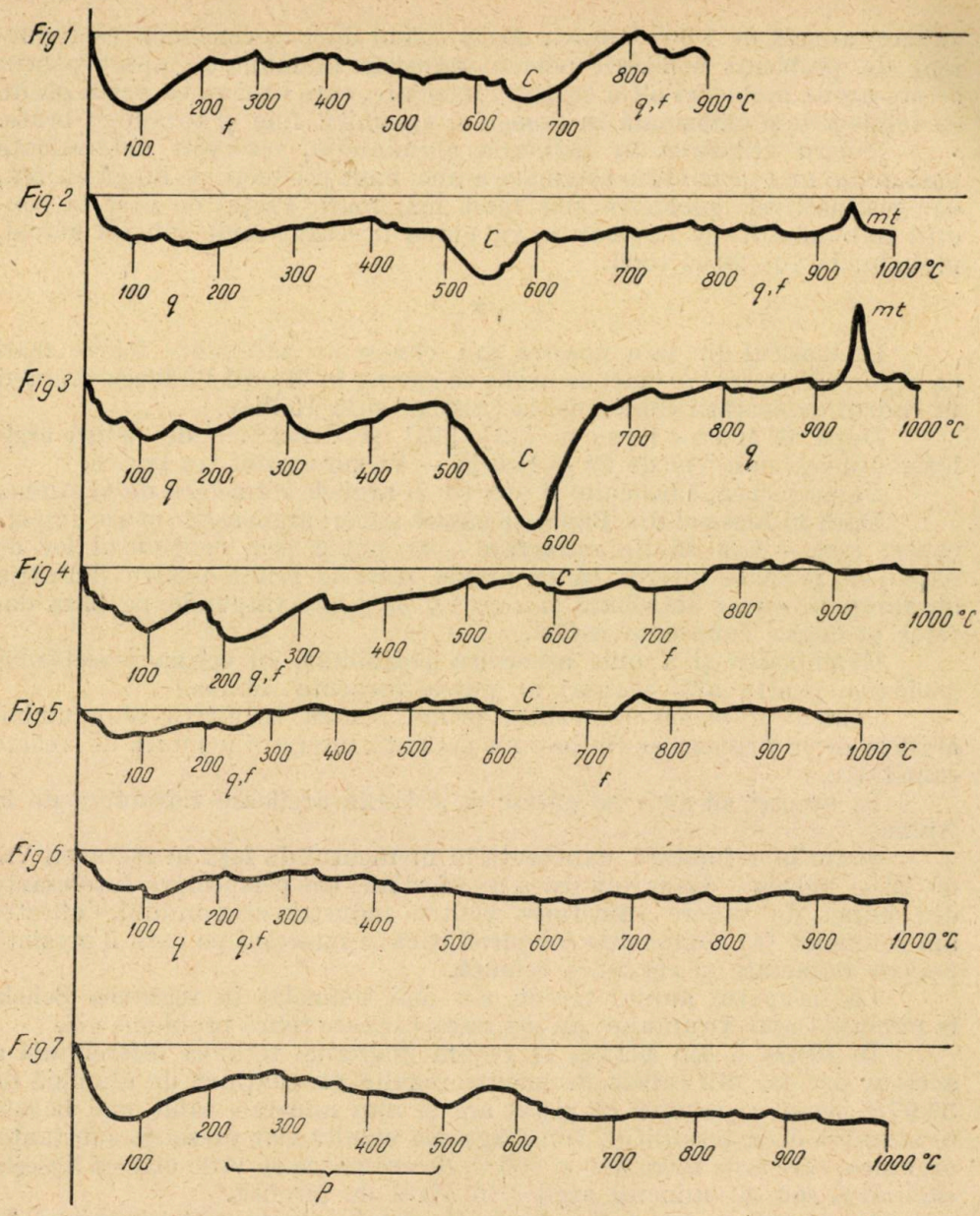
Șisturile refractare cunoscute în momentul de față în regiunea Vai de Ei — Schela — Viezuroiu par a nu oferi nici ele perspective interesante din punct de vedere cantitativ pentru industria aluminiului. Calitativ am semnalat [4] compoziția lor pirofilitică și interesul pe care îl prezintă pentru refractare și ceramica tehnică.

La începutul anului trecut, s-a mai semnalat în regiunea Schela la punctul Cotul Drumului un șist refractar care ridică probleme noi.

În figura 6 din planșa II redăm diagrama termică diferențială a acestui șist, iar din tabela de analize rezultă un conținut de alumină de 37,97%, ceea ce denotă că șistul are și alte minerale mult mai bogate în alumină decît pirofilitul. Din diagramă rezultă clar prezența substanței organice, care arde între 510 și 650°C, de asemenea se vede clar că lipsește caolinitul sau alt mineral argilos în afară de pirofilit.

Examenul microscopic arată că șistul conține aproximativ 55% pirofilit, sub formă de cristale bacilare, foarte fine de ordinul a 0,3—2μ lungime și sub 0,03 μ diametru. De asemenea mai conține aproximativ 36% andaluzit, [$Al_2(SiO_4)O$] în cea mai mare parte sub formă de chiastolit.

Prismele aciculare de andaluzit propriu-zis sau de chiastolit sînt orientate paralel în șist.



PLANŞA II

Fig. 1. — Argilă deşeu de Suncuiuş.
Fig. 2. — Argilă deşeu de Banlaca.
Fig. 3. — Argilă refractară de Banlaca.
Fig. 4. — Tuf dacitic de Copăcel.
Fig. 5. — Tuf dacitic spălat de Copăcel.
Fig. 6. — Tuf dacitic de Ocna Mureşului.
Fig. 7. — Şist de Schela de la punctul Cotul Drumului.

Între aceste prisme, în afară de masa de pirofilit, sînt cuprinse nodule alcătuite din andaluzit şi chiastolit sau din substanţă cărbunoasă opacă.

Cristalele de andaluzit propriu-zis ca şi cele de chiastolit apar în general incolore, mai rar slab măsliniu prezentînd pleocroism. În cristalele de chiastolit se văd incluziunile tipice [3] cărbunoase, care apar adesea în secţiunile transversale fie sub formă de cruce, fie sub formă de aglomerări la centru şi la colţuri.

Dimensiunile prismelor lungi şi subţiri orientate paralel sînt cuprinse între aproximativ 3—10 μ lungime şi aproximativ 1—0,6 μ diametru.

Prismele din nodule sînt mai groase şi mai lungi avînd maximum 20 μ lungime şi 10 μ diametru.

Prezenţa andaluzitului în şisturile din regiunea Schela, care credem că este pentru prima oară semnalată, ridică problema dacă în numeroasele intercalaţii şistoase din formaţiunea de Schela nu se mai găsesc şi alte şisturi cu andaluzit care ar putea fi extras prin preparare mecanică şi ar aduce un foarte important aport în primul rînd pentru industria refractarelor şi eventual chiar pentru industria aluminiului. Urmărirea şi determinarea extensiunii şisturilor de la Cotul Drumului apare în lumina acestor noi date de mare interes iar eventualitatea obţinerii din aceste şisturi de concentrate separate de andaluzit şi de pirofilit oferă perspective interesante pentru materialele refractare şi ceramica tehnică [14].

În ceea ce priveşte argilele din Munţii Pădurea Craiului putem afirma că este vorba de cantităţi foarte mari.

Exploatarea pentru refractare se concentrează asupra argilelor care au o refractaritate mai mare decît I.P.167, cu un conţinut de Fe_2O_3 mai mic de 3,5% şi un conţinut de Al_2O_3 mai mare de 30% în argila crudă, ceea ce revine la un minimum de aproximativ 33% Al_2O_3 în argila calcinată.

În cursul exploatării, o parte din materialele care nu corespund acestor condiţii se lasă în zăcămînt iar o altă parte se aruncă pe haldă. Evaluăm că această cantitate de materiale depăşeşte 50% din argila din zăcămînt.

Acest material considerat deşeu are conţinuturi de alumină în general peste 30%, socotit pe materialul uscat iar conţinutul de feldspat nu depăşeşte în general 3%. În aceste condiţii, argilele considerate astăzi deşeu ar putea fi oricînd utilizate pentru industria aluminiului.

Din punct de vedere cantitativ, la nivelul de extracţie prevăzut pentru refractare, rezultă o cantitate de deşeu, care poate asigura o producţie foarte importantă de aluminiu pe timp de peste un secol.

Independent de problema aluminiului, în situaţia actuală, credem că s-ar putea face valorificarea unei părţi din argilele considerate deşeu pentru producţia sărurilor de aluminiu necesare dezvoltării industriei chimice. Ar rezulta între altele o importantă economie de caolin spălat şi evident o ieftinire a producţiei de argile refractare.

Pentru problema argilelor eventual utilizabile în industria aluminiului socotim că, în stadiul actual al cunoştinţelor, folosirea acestor deşeuri reprezintă soluţia optimă.

În scopul ilustrării varietăţilor argilelor din regiunea Munţilor Pădurea Craiului am redat în planşa II, figurile 1—3, analizele termice diferenţiale ale unor argile ale căror analize chimice sînt cuprinse în tabelă. Două din aceste argile sînt deşeuri (pl. II, fig. 1 şi 2).

Într-o lucrare anterioară [4], am mai prezentat alte cinci probe de argile din aceeaşi regiune.

Pentru producerea unor mici cantităţi de alumină sau săruri de aluminiu se poate pune problema utilizării caolinurilor. Caolinul spălat utilizabil este o materie primă scumpă a cărei producţie este deficitară în ţara noastră. În caz de nevoie se poate folosi fie caolinul de Aghireş, fie cel de Hărghita.

Rezervele cele mai importante sînt în regiunea Aghireş, aşa încît este normal să se recurgă la caolinul din această regiune. Remarcăm că lucrările de explorare făcute în zăcămînt au arătat variaţie în calitatea caolinului şi în special creşteri în procentul de feldspat şi uneori de Fe_2O_3. În planşa I, figura 1, am redat diagrama termică diferenţială a unui astfel de caolin cu 5,6% feldspat.

Din compararea acestei diagrame cu cele anterioare [4] se vede efectul foarte mare pe care îl are creşterea procentului de feldspat în cazul caolinurilor asupra alurei diagramei.

Se observă o amplificare a efectelor endoterme, micşorarea efectului exoterm de formarea mulitului şi accentuarea buclei *st* corespunzătoare începerii sinterizării.

Nu putem preciza care sînt cauzele coborîrii temperaturii maximului exoterm de formarea mulitului. Problema unor analize cantitative de constituenţi mineralogici prin analiza termică diferenţială apare foarte complexă şi trebuie pusă la punct pentru fiecare zăcămînt în parte.

Culoarea şi aspectul unor tufuri dacitice din regiunea Ocnele Mari ne-a determinat să examinăm mai de aproape tuful de la Copăcel, care macroscopic pare a avea un oarecare conţinut de caolinit.

Din analiza termică diferenţială (pl. II, fig. 5, 6) rezultă într-adevăr un oarecare conţinut de caolinit.

Proba de spălare arată că fineţea celorlalte elemente nu permite separarea cu succes a caolinitului.

Din analiza chimică, dată în tabelă, rezultă un conţinut prea mic de alumină (15,42%) pentru o eventuală utilizare în industria aluminiului, în care aşa cum am arătat ar prezenta oarecare interes numai tufurile andezitice din Moldova.

În ceea ce priveşte bentonitele, s-a remarcat solubilizarea mai uşoară a aluminei din ele şi au fost socotite interesante pentru procedeele cu dizolvare în acizi.

La noi în ţară sînt numeroase zăcăminte de bentonită variate din punct de vedere calitativ şi cantitativ.

Bentonitele de la noi provin din alterarea unor tufuri vulcanice sau a unor roci eruptive.

Mineralul fundamental cu alumină din bentonite este montmorillonita. Pe lîngă montmorillonită în bentonite se mai găsesc diferite impu-

rități alcătuite mai ales din cuarț, feldspat, biotită și sticle rămase netransformate.

Problema bentonitelor și a utilizării lor este deosebit de interesantă, dar depășește cadrul lucrării de față.

Pentru utilizarea eventuală la extracția aluminei nu pot prezenta interes decît acele bentonite care se găsesc în cantități foarte mari, celelalte putînd fi utilizate în numeroase alte scopuri pentru care sînt suficiente zăcăminte de proporții mai modeste.

Vom privi problema mai ales sub raportul cantitativ și vom trece în revistă zăcămintele de bentonite indigene, care au făcut obiectul unei cercetări mai atente sau chiar al explorării și al exploatării.

Bentonitele tufacee din bazinul Bahnei exploatate la Tufări au, așa cum reiese din tabela de analize, aproximativ 20% alumină, fiind sub acest raport interesante pentru extracția aluminei. Ele fiind utilizate pentru fabricarea pămînturilor decolorante rezultă sulfat de aluminiu, care poate fi recuperat. O utilizare economică numai pentru industria aluminiului nu poate fi avută în vedere, dat fiind, că stratele de bentonită sînt subțiri și exploatarea costisitoare. Bentonitele de Eșelnița provin tot din stratele exploatate la Tufări, Eșelnița fiind situată în capătul de vest al bazinului Bahnei, lîngă Orșova.

Bentonita de la Rugi [4] nu prezintă interes în problema care ne preocupă, fiind în cantitate mică. Bentonitele de la Iablanița la aproximativ 35 km nord de Orșova, sînt cunoscute numai din aflorimente, pentru care analizele dau aproximativ 18% Al_2O_3.

Condițiile de zăcămînt nu permit o exploatare economică decît în ipoteza utilizării și ca pămînturi decolorante.

Perspectivele geologice sînt interesante fiind vorba de strate de tufuri alterate, care s-au depus pe arii mari.

Bentonita de la Valea Chioarului provine din alterarea unei roci liparitice și are multe impurități în stare brută.

Conținutul de alumină [4] este de numai aproximativ 16% iar dimensiunile zăcămîntului se pare că nu sînt prea importante.

Interesul pe care îl prezintă această bentonită pentru alte utilizări și conținutul mic de alumină exclud întrebuințarea ei în industria aluminiului.

Bentonita de Gura Sada [4] are aproximativ 14,54% Al_2O_3, iar zăcămîntul este încă insuficient cunoscut; prezintă interes pentru alte utilizări decît industria aluminiului.

Bentonita de Orașul Nou (regiunea Baia Mare) este o bentonită albă-gălbuie foarte omogenă, fără impurități în granule palpabile.

Este foarte interesantă pentru multe alte întrebuințări decît industria aluminiului. Această bentonită provine din alterarea unui tuf și probabil că se întinde pe o arie relativ mare.

S-au mai semnalat bentonite, care ar fi interesant de cercetat mai de aproape, la Breaza și Cornu, Brebu și Slănic, Pucioasa și Glodeni,

Covasna, Limba şi Ciugud, Călugăra (Vaşcău), Moma (Arad), Oarda — Poarta Mureşului, Tîlmaci, Sebeşul Săsesc, Bar, Săndulești, Rudăria, Cîlnic, Mehadia, Tomeşti, Miorcani pe Prut, precum şi în Dobrogea.

În ultima vreme în cadrul Ministerului Industriei Petrolului şi Chimii se exploatează o aşa-zisă *bentonită* de Ocna Mureşului, care are proprietăţi excepţionale ca pămînt decolorant natural sau activat cu acid sulfuric.

Analiza microscopică şi cea termică diferenţială (pl. II, fig. 6) arată că nu este vorba de o bentonită, ci de un tuf dacitic cu un foarte mic procent de sticle trecute în montmorillonită.

În acest tuf domină particule fine de sticlă vulcanică cu puţin cuarţ şi feldspat, precum şi cu rare cristale de augit şi minerale opace.

Zăcămîntul apare de proporţii mari, dar conţinutul de numai 14,18% alumină este mic pentru utilizarea în industria aluminiului. Din materialul tratat cu acid, pentru pămînt decolorant, se va putea recupera alumina extrasă.

TABELA DE ANALIZE *)

Nr.	Denumirea	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P.C.
1	Caolin spălat de Aghireş	54,81	31,78	—	1,32	0,38	0,27	0,95	0,35	10,28
2	Argilă albă cu nuanţă cenuşie din regiunea Medgidia	59,60	28,28	0,60	2,10	0,12	1,02	0,53	0,09	7,50
3	Argila albă cu nuanţă gălbuie din regiunea Medgidia	61,70	26,25	0,55	2,60	0,15	1,10	0,63	0,06	6,45
4	Argilă cenuşie din regiunea Medgidia	59,70	26,70	0,65	2,80	0,30	1,25	0,57	0,12	7,40
5	Argilă albă cu nuanţă cărămizie din regiunea Medgidia	62,70	25,50	0,55	2,45	0,30	1,35	0,60	0,09	6,40
6	Argilă cenuşie de Ceabacu (Medgidia)	57,13	30,12	0,5	2,02	0,54	urme	0,10	0,04	9,79
7	Argilă deşeu de Suncuiuş	56,00	28,70	1,30	1,80	1,20	urme	0,35	1,05	10,13
8	Argilă deşeu de Banlaca	50,52	30,92	0,77	1,27	1,29	1,02	0,52	0,95	12,30
9	Argilă refractară de Banlaca	50,26	33,34	1,58	1,74	0,25	0,43	0,10	0,25	12,12
10	Tuf dacitic de Copăcel	62,07	15,42	1,02	3,15	3,18	1,03	1,31	2,14	10,14
11	Tuf dacitic de Ocna Mureşului	64,87	14,18	0,52	3,25	4,49	2,82	0,48	1,69	7,34
12	Şist de Schela (Cotul Drumului)	50,35	37,97		1,59	0,49	0,20	0,20	0,05	8,38
13	Bentonită de Tufări	56,30	20,06	—	5,59	4,30	1,87	—	—	12,45
14	Bentonită de Eşelniţa I	59,36	19,61	—	2,64	1,68	1,54	—	—	15,00
15	Bentonită de Eşelniţa II	57,65	20,81	—	2,97	1,74	4,90	0,17		11,07
16	Bentonită de Iablaniţa	60,08	17,90	—	7,50	2,50	2,60	0,2	0,23	8,7

*) Analizele au fost executate 2, 3, 4, 5 şi 12 de Zoriţa Ionescu.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕНИТЕЛЯ БОКСИТА В АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Представлены общие возможности использования отечественного сырья вместо боксита в алюминиевой промышленности.

Отмечаются вопросы, связанные с изверженными породами, содержащими полевой шпат, а возможно и нефелин или леуцит, с мощными массами вулканических туфов с богатым содержанием окиси алюминия, с сланцами, содержащими дистен и, наконец, с практическим интересом исследования выходов алунитов.

Дается общий обзор возможностей использования глинистых пород и подробно рассматриваются районы добычи этих пород, представляющих известный как качественный, так и количественный интерес для алюминиевой промышленности.

Отмечаются преимущества использования некоторых глин, добываемых в горах Пэдуря-Краюлуй и в Меджидии, а также рассматриваются возможности понижения себестоимости глин, добываемых для других целей. Приводятся некоторые новые результаты химического анализа.

В связи с содержанием калия в глинах района Меджидия, отмечается параллелизм между этим содержанием и дифференциальным термическим анализом.

Впервые отмечается присутствие андалузитов, в особенности в виде хиастолита, в сланцах района Скела, в пункте Котул-Друмулуй и выявляется его техническое и экономическое значение, а также необходимость разведки и других сланцев района Скела, содержащих андалузит.

Присутствие пирофиллитов в сланцах этого района было впервые отмечено авторами в одной из предыдущих работ (4).

Рассматриваются также некоторые вопросы в связи с месторождениями каолинов и бентонитов, могущие представить известный интерес в алюминиевой промышленности.

Из этой работы можно вывести заключение о возможности, даже в настоящей стадии исследования глинистых пород, использования в алюминиевой промышленности глин, считавшихся до сих пор отходами в разработках Пэдуря-Краюлуй, что даст возможность обеспечить значительное производство продукции на долгий срок.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Таблица I

Рис. 1. — Промытый каолин из Агиреша.

Рис. 2. — Белая глина с сероватым оттенком из района Меджидия.

Рис. 3. — Белая глина с желтоватым оттенком из района Меджидия.

Рис. 4. — Серая глина из района Меджидия.

Рис. 5. — Белая глина с красновато-кирпичным оттенком из района Меджидия.

Таблица II
Рис. 1. — Отвальная глина из Сункуюша.
Рис. 2. — Отвальная глина из Банлака.
Рис. 3. — Огнеупорная глина из Банлака.
Рис. 4. — Дацитовый туф из Копэчела.
Рис. 5. — Промытый дацитовый туф из Копэчела.
Рис. 6. — Дацитовый туф из Окна-Мурешулуй.
Рис. 7. — Сланцы из Скела в пункте Котул-Друмулуй.

ROCHES ARGILEUSES INDIGÈNES QUI POURRAIENT REMPLACER LA BAUXITE DANS L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent les possibilités générales de trouver des matières premières indigènes pouvant être utilisées au lieu de la bauxite, dans l'industrie de l'aluminium.

Ils indiquent les problèmes ayant trait aux roches éruptives au feldspath et, éventuellement, à la néphéline ou à la leucite, aux tufs volcaniques en grandes masses et à teneur élevée en alumine, aux schistes au disthène, ainsi que l'intérêt que présenteraient des recherches concernant les apparitions d'alunites.

Les auteurs font un examen général des possibilités des roches argileuses et insistent sur les régions où sont exploitées ces roches, qui pourraient présenter de l'intérêt pour l'industrie de l'aluminium, tant au point de vue de la qualité qu'à celui de la quantité.

Ils attirent l'attention sur les avantages que l'on pourrait tirer de l'emploi de certaines argiles provenant des exploitations des monts de Pădurea Craiului et de ceux de Medgidia, au point de vue de la réduction du prix de revient des argiles exploitées à d'autres fins. Quelques résultats analytiques nouveaux sont présentés.

En ce qui concerne la teneur en potassium des argiles de la région de Medgidia, les auteurs font ressortir le parallélisme qui existe entre cette teneur et l'analyse thermique différentielle.

Ils signalent pour la première fois la présence de l'andalousite, surtout sous la forme de chiastolithe, dans les schistes de la région de Schela du lieu dit Cotul Drumului et relèvent son importance technique et économique, ainsi que la nécessité de rechercher l'existence, dans la région de Schela, d'autres schistes à andalousite.

La présence de la pyrophyllite dans les schistes de cette région a été indiquée pour la première fois par les auteurs dans un travail antérieur [4].

Les gisements de kaolins et de bentonites, qui pourraient présenter de l'intérêt pour l'industrie de l'aluminium, sont également examinés.

L'ensemble du travail révèle qu'il serait possible d'utiliser dans l'industrie de l'aluminium, même au stade actuel des connaissances sur les roches argileuses, les argiles considérées comme des déchets dans les exploitations des monts de Pădurea Craiului et qui, par leur volume, pourraient assurer pendant longtemps une production importante.

EXPLICATION DES FIGURES

Planche I

Fig. 1. — Kaolin lavé d'Aghireș.
Fig. 2. — Argile blanche à nuance grisâtre, de la région de Medgidia.
Fig. 3. — Argile blanche à nuance jaunâtre, de la région de Medgidia.
Fig. 4. — Argile grise de la région de Medgidia.
Fig. 5. — Argile blanche à nuance brique, de la région de Medgidia.

Planche II

Fig. 1. — Argile déchet de Suncuiuș.
Fig. 2. — Argile déchet de Banlaca.
Fig. 3. — Argile réfractaire de Banlaca.
Fig. 4. — Tuf dacitique de Copăcel.
Fig. 5. — Tuf dacitique lavé de Copăcel.
Fig. 6. — Tuf dacitique de Ocna Mureșului.
Fig. 7. — Schiste de Schela, du lieu dit Cotul Drumului.

BIBLIOGRAFIE

1. ATANASIU I., Anuarul Comitetului geologic. **XXV**, București, 1953, 1—15.
2. БЕЛЯЕВ А. И., *Металлургия легких металлов*. Металлургиздат, Москва, 1949.
3. BETEHTIN A. G., *Curs de mineralogie*. Ed. tehnică, București, 1953, 377.
4. BOLGIU O., DUMITRESCU A., Revue de Métallurgie. **III**, *1*, 121—164 (1958).
5. CANTUNIARI ȘT., Anuarul Institutului geologic al Romîniei. **VI**, București, 1912, 1—160.
6. CĂDERE D. M., Anuarul Institutului geologic al Romîniei. **IV**, București, 1910, 163—175.
7. CĂDERE D. M., Anuarul Institutului geologic al Romîniei. **X**, București, 1925, 121—240.
8. CODARCEA AL., Anuarul Institutului geologic al Romîniei. **XV**, București, 1931, 1—260.
9. GYÖRGY D., Bányaszati és kohászati lapok, *3*, 60—64 (1949).
10. LIDDELL M. D., *Handbook of Nonferrous Metallurgy*. Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. New York and London, 1945, 1—13.
11. LUPAN ST., Revista de chimie, *10*, 28—33 (1953).
12. MANOLESCU G., Buletinul Societății romîne de geologie. **1**, București, 1932.
13. MANOLESCU G., Anuarul Institutului geologic al Romîniei. **XXVIII**, București, 1937, 79—172.
14. ВОРОНИН Н. И., СЛЕСАРЕВИЧ В. В., КРЫЛОВА И. С., *Огнеупоры*. **XIV**, 523—532 (1949).

CONDIȚII DE APLICARE A METODEI CU SUSPENSII GRELE LA PRECONCENTRAREA UNUI MINEREU COMPLEX

DE

C. PANDELESCU

Cercetări efectuate de noi și prezentate într-o lucrare anterioară [1] au pus în evidență posibilitatea aplicării — în condiții avantajoase din punct de vedere tehnico-economic — a unei preconcentrări prin metoda cu suspensii grele, a minereului complex de la Capnic (reg. Baia-Mare).

Posibilitatea realizării la scară industrială, în bune condiții, a unei separări în suspensii grele, este determinată în cea mai mare măsură, de posibilitatea realizării unei suspensii de lucru cu proprietăți fizice corespunzătoare. Pentru a fi posibilă separarea substanțelor minerale, în suspensie, caracteristicile acesteia din urmă trebuie să îndeplinească anumite condiții impuse de natura procesului de separare.

Astfel, suspensia trebuie să aibă o densitate anumită, funcție de materialul prelucrat, pe care trebuie să și-o mențină constantă în decursul operațiilor de separare, adică să fie „stabilă" la densitatea de lucru. În schimb, după diluare cu apă, stabilitatea trebuie să fie cît mai mică, pentru ca operațiile de îngroșare, cu scopul aducerii suspensiei la densitatea inițială, să se facă ușor. De asemenea, suspensia trebuie să aibă o viscozitate aparentă cît mai mică, pentru ca deplasarea bucăților minerale către suprafață sau către fundul aparatului să se facă ușor, cu viteză cît mai mare.

Posibilitatea obținerii unei suspensii de o anumită densitate este legată de densitatea materialului solid folosit pentru îngreunare. Evident că densitatea suspensiei este cu atît mai mare cu cît conține mai mult solid în suspensie. La același conținut de substanță solidă, densitatea suspensiei este cu atît mai mare cu cît densitatea materialului de îngreunare este mai mare.

Practic, densitatea ce se poate obține la o suspensie care urmează să fie folosită în procesul de separare este limitată, pe de o parte, de viscozitatea aparentă a suspensiei, care crește foarte mult cu creșterea conținutului de substanță solidă, pe de altă parte, de lipsa de stabilitate a suspensiei sau de viteza de depunere a solidului de îngreunare, care este foarte mare cînd conținutul de solid în suspensie este mic.

Studiul relațiilor între densitate, viscozitate și stabilitate este de primă importanță, căci principiul însăși al separării în suspensii grele se bazează pe un compromis între acești diferiți factori.

Actualmente se tinde a se adapta o soluţie intermediară, în ceea ce priveşte ultimii doi factori (mediu cu o viscozitate redusă, însă destul de stabil, care să nu necesite pentru aceasta o agitaţie exagerată avînd în acelaşi timp bune proprietăţi de sedimentare şi de regenerare). În prezent, au fost găsite în alte ţări, posibilităţi de realizare pentru o întreagă gamă de suspensii, în multe cazuri suplinindu-se anumite defecţiuni ale suspensiei — ca de exemplu stabilitatea redusă — prin conducerea potrivită a procesului într-o aparatură special construită.

Pe această bază, pentru a stabili rezultatele ce se pot obţine cu minereu Capnic în condiţii cît mai aproape de cele industriale, deci prin separarea în suspensii grele adecvate, am executat o serie de încercări în vederea obţinerii unor suspensii cu proprietăţi corespunzătoare, urmate în final de încercări de separare în asemenea suspensii.

Am efectuat mai întîi încercări de realizare a unei suspensii grele corespunzătoare, prin folosirea ca material de îngreunare a concentratului de galenă Capnic (posibilitatea folosirii acestuia ar rezolva în condiţii avantajoase problema obţinerii şi transportului materialului de îngreunare).

Am executat de asemenea încercări de obţinere a unei suspensii grele cu proprietăţi adecvate, folosind ca material de îngreunare şi concentrat de galenă Ruşchiţa (cunoscînd rezultatele favorabile obţinute de alţii prin utilizarea, în acest scop, a acestui material).

Menţionăm că o dificultate importantă întîlnită la unele încercări de obţinere a suspensiilor grele, prin folosirea ca material de îngreunare a acestor concentrate de galenă flotate (şi în special a concentratului de galenă Capnic), s-a datorat contaminării cu reactivi şi impurităţi solubile a acestor materiale, ceea ce a cauzat spumarea mediului şi flocurarea.

Consecinţele imediate ale acestei stări au fost în primul rînd crearea de dificultăţi la stabilirea proprietăţilor fizice reale ale mediului; astfel mediul fiind impregnat cu bule fine, determinarea densităţii şi a caracteristicilor fizice reale a fost — dacă nu practic imposibilă — dificilă şi neconcludentă.

În acelaşi timp, prezenţa în mediu a reactivilor colectori (xantaţi) a provocat în unele cazuri o puternică floculare a particulelor, formîndu-se astfel flocule strînse, avînd deci un efect negativ asupra stabilităţii mediului.

Pentru eliminarea acestor neajunsuri s-a impus necesitatea ca probele de concentrate de galenă folosite la încercări (în special cele provenite direct de la flotaţie), înainte de a fi utilizate ca material de îngreunare, să fie intens spălate, în vederea înlăturării contaminării cu reactivi a particulelor.

Privitor la determinarea unora dintre principalele proprietăţi ale suspensiilor (viscozitatea aparentă şi stabilitatea) menţionăm că în prezent nu sînt precizate metode general admise, în acest scop.

La încercările noastre, pentru determinarea mărimii care să caracterizeze viscozitatea aparentă a suspensiei s-a folosit o metodă utilizată în mod curent în laboratoarele de preparare din alte ţări, prin care această mărime este dată de raportul între timpul de scurgere a 200 cm^3 de suspensie şi acela al unei cantităţi egale de apă, dintr-un viscozimetru cu capilar vertical (cu diametrul capilarului de 1—1,5 mm).

În ceea ce priveşte stabilitatea, în laboratoarele de specialitate din alte ţări, această caracteristică a unei suspensii se apreciază în mod curent după cifrele care indică, prin executarea de analize de sedimentare, timpul necesar pentruca suprafaţa de separaţie suspensie - apă limpede să ajungă cu 4 cm sub suprafaţa liberă a lichidului.

La baza aprecierilor făcute de noi asupra calităţii suspensiilor realizate a stat compararea datelor obţinute în urma determinărilor efectuate, cu indicaţiile date de practica laboratoarelor de specialitate din alte ţări şi anume că *un bun mediu de separare proaspăt trebuie să aibă o viscozitate aparentă de 1,2—1,3 şi o viteză de sedimentare de 4 cm în 20—30'* [2].

O probă din concentratul de galenă Capnic cu care s-au făcut încercări, a prezentat următoarele caracteristici:

Analiza chimică: Pb = 52,10%
Zn = 5,12%
Cu = 7,11%
S = 20,30%
Densitatea: = 6,32 g/cm³.

Se vede că densitatea acestui material nu este destul de ridicată pentru a putea obține, prin utilizarea lui ca material de îngreunare, o suspensie cu calități corespunzătoare, de densitate 2,8. Astfel cercetări în acest domeniu [3] au stabilit că pentru a putea obține o suspensie cu viscozitate acceptabilă, trebuie ca procentul volumetric de material de îngreunare din suspensie să nu depășească 25 — maximum 30%. Or, prin folosirea, ca atare, a concentratului de galenă Capnic, ca material de îngreunare, calculul ne arată că pentru a putea obține o suspensie cu densitatea 2,8 este necesară o cantitate de material solid de 35% (procente volumetrice).

Ar urma deci, conform celor arătate mai sus, că suspensia obținută în acest fel, va avea o viscozitate prea ridicată pentru a putea constitui un bun mediu de separare.

Încercările executate în acest sens cu mai multe sorturi de concentrat de galenă Capnic, avînd toate compoziția chimică mai sus indicată, și diferind între ele numai prin compoziția granulometrică (realizată prin condiții de măcinare diferite), au pus în evidență cele afirmate mai sus.

Astfel suspensiile grele obținute cu acest material nu prezintă toate calitățile corespunzătoare unui bun mediu de separare; dacă din punct de vedere al stabilității ele se prezintă cu totul mulțumitor, din punct de vedere al viscozității aparente, ele prezintă valori ridicate (> 3), care depășesc apreciabil pe cele indicate ca favorabile în practica curentă din alte țări.

Lipsa posibilității obținerii în acest caz a unor suspensii care să îndeplinească toate calitățile cerute unui mediu de separare corespunzător, se datorește densității nu prea ridicate a concentratului de galenă Capnic.

Pentru aceasta am considerat necesar a executa unele încercări în vederea ridicării densității acestui concentrat, prin mărirea conținutului lui de galenă.

Încercările respective de îmbogățire a concentratului, s-au executat după diferite scheme, prin flotație și tratare pe mese de concentrare, iar pentru realizarea unei granulometrii corespunzătoare a materialului, s-a combinat îmbogățirea lui cu măcinarea.

Schemele de principiu după care s-au executat aceste încercări au fost:

1. flotare — reflotare — măcinare;
2. măcinare — flotare — reflotare;
3. separare pe mese de concentrare — măcinare.

Rezultate net superioare din punctul de vedere al conținutului în Pb, precum și al purității produsului îmbogățit, s-au obținut prin aplicarea schemei de lucru: măcinare — flotare — reflotare.

În acest caz, înainte de a fi supus flotației, materialul a fost măcinat timp de 15 minute într-o moară de laborator *).

Rezultatele flotației de îmbogățire a acestui material (flotare + reflotare) sînt prezentate în tabela 1.

Condițiile de lucru ale încercării au fost:

— diluție, 1 : 4 (solid : lichid),

*) Încercările de măcinare s-au făcut într-o moară de laborator (300/180 mm) cu o încărcătură de 6 kg, bile de oțel cu diametrul de 3 cm, diluția fiind 0,5 : 1 (lichid : solid).

— reactivi, SiO_3Na_2 — 400 g/t,
$NaCN$ — 35 „
SO_4Zn — 140 „
— timp de flotare — 2 min,
— timp de reflotare — 1 min.

Densitatea concentratului astfel îmbogăţit a fost de 6,9 g/cm³.

Folosind ca material de îngreunare acest produs îmbogăţit (proba *B*), precum şi un alt sort din acelaşi produs, din care s-a eliminat clasa $< 5\ \mu$, ce reprezenta aproximativ 3—4%, (proba *C*), s-au făcut încercări de obţinere a unor suspensii grele de diferite densităţi. Comparativ

Tabela 1

Produse	Extr. în greutate %	Conţinuturi %			
		Pb	Zn	Cu	S
Alimentare	100,0	49,90	5,70	7,1	20,15
Produs îmbogăţit	28,0	71,67	6,10	5,0	18,80
Produs intermediar	72,0	41,70	5,50	7,9	20,60

prezentăm şi rezultatele determinărilor efectuate asupra unor suspensii de diferite densităţi, realizate prin folosirea ca material de îngreunare a concentratului de galenă Capnic colectat direct de la filtre (neîmbogăţit) şi măcinat în aceleaşi condiţii, timp de 15 min (proba *A*).

Compoziţia granulometrică a probelor cu care s-a lucrat este dată în tabela 2.

Tabela 2

Mărimea μ	Proba *A*		Proba *B*	
	%	% cum.	%	% cum.
>150	0,5	0,5	0	0
150—100	0,9	1,4	0,7	0,7
100— 75	3,0	4,4	3,0	3,7
75— 60	3,0	7,4	3,5	7,2
60— 40	9,2	16,6	8,1	15,3
40— 20	32,3	48,9	40,0	55,3
20— 10	44,2	93,1	36,7	92,0
< 10	6,9	100,0	8,0	100,0

Rezultatele determinărilor făcute asupra viscozităţii aparente şi stabilităţii suspensiilor obţinute sînt date în figura 1 şi tabela 3.

Tabela 3

Densitatea	Stabilitate		
	Proba *A*	Proba *B*	Proba *C*
2,70	38 min 40 s	27 min	25 min 45 s
2,75	43 min 10 s	30 min 45 s	29 min
2,80	50 min 20 s	36 min 15 s	32 min 10 s

Se constată astfel că suspensia pregătită cu material de îngreunare din proba *C* prezintă calități mulțumitoare, atît din punctul de vedere al viscozității aparente (1,5 la densitatea 2,8) cît și din punctul de vedere al stabilității (32 min 10 s la densitatea 2,8).

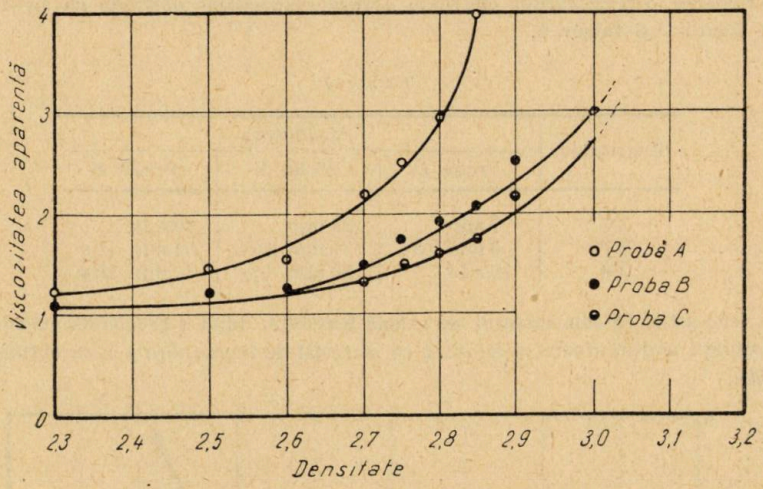


Fig. 1. — Variația viscozității aparente a suspensiei cu densitatea (la suspensii pregătite cu concentrat de galenă Capnic).

Pentru comparație, am executat cîteva încercări de obținere a unor suspensii de diferite densități, folosind ca material de îngreunare concentrat de galenă Ruşchița.

Proba, din acest concentrat, utilizată a avut următoarele caracteristici:

Analiza chimică:
Pb = 76,35%
Zn = 2,95%
Densitatea: = 6,98 g/cm³.

Încercările au fost executate cu trei sorturi din acest concentrat de diferite compoziții granulometrice (tabela 4).

Tabela 4

Mărimea μ	Proba					
	D		*E*		*F*	
	%	% cum.	%	% cum.	%	% cum.
>150	2,0	2,0	0	0	0	0
150—100	4,2	6,2	0,5	0,5	0	0
100— 75	11,2	17,4	4,5	5,0	0,5	1,5
75— 60	10,1	27,5	12,7	17,7	15,1	16,6
60— 40	28,2	55,7	34,2	51,9	14,2	30,8
40— 20	22,3	78,0	29,1	81,0	29,3	60,1
20— 10	20,1	98,1	10,2	91,2	23,8	83,9
< 10	1,9	100,0	8,8	100,0	16,1	100,0

Condiţiile de măcinare în care au fost obţinute aceste probe sînt:

Proba *D* — concentrat de galenă Ruşchiţa colectat direct de la filtre;

Proba *E* — concentrat de galenă Ruşchiţa măcinat timp de 15 min;

Proba *F* — concentrat de galenă Ruşchiţa măcinat timp de 30 min.

Rezultatele determinărilor efectuate asupra suspensiilor obţinute cu aceste materiale se văd în figura 2 şi tabela 5.

Tabela 5

Densitatea	Stabilitate		
	Proba *D*	Proba *E*	Proba *F*
2,7	7 min	28 min	30 min
2,75	8 min 10 s	31 min 15 s	34 min 15 s
2,8	10 min	36 min 10 s	40 min 30 s

Se vede astfel că concentratul de galenă Ruşchiţa, după o prealabilă măcinare, se pretează în condiţii mulţumitoare la folosirea ca material de îngreunare pentru obţinerea de suspensii grele.

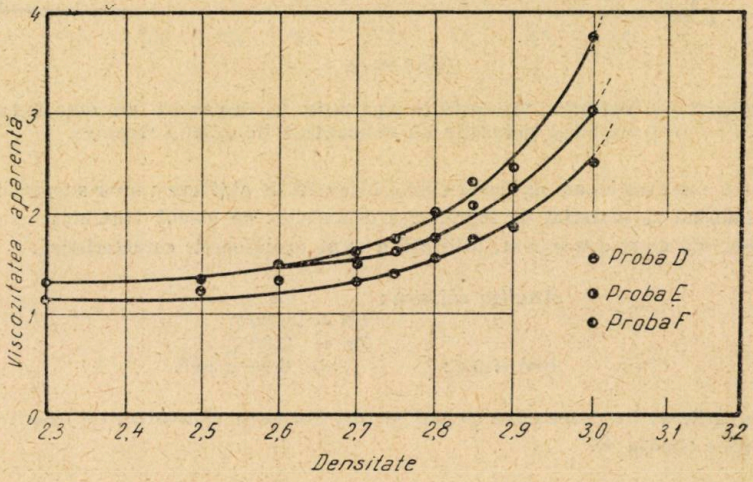


Fig. 2. — Variaţia viscozităţii aparente a suspensiei cu densitatea (la suspensii pregătite cu concentrat de galenă Ruşchiţa).

Suspensiile astfel obţinute prezintă o stabilitate suficientă, viscozitatea aparentă fiind numai uşor superioară celei ce se recomandă pentru un bun mediu de separare.

Considerăm că printr-o dozare mai bună a compoziţiei granulometrice a materialului, în sensul reducerii proporţiei de material prea fin, se va putea obţine o suspensie cu calităţi optime.

Acest material prezintă în plus avantajul că nu mai necesită o prealabilă pregătire în vederea îmbogăţirii în Pb.

Pentru a stabili posibilitatea utilizării în bune condiţii ca mediu de separare, a suspensiei determinată anterior ca avînd proprietăţi corespunzătoare acestui scop (realizată deci prin folosirea ca material de îngreunare a concentratului de galenă Capnic îmbogăţit, cu granulo-

metria probei *C*), am executat o încercare de separare, cu minereu Capnic sfărîmat la 18—20 mm într-o asemenea suspensie de densitate 2,8 g/cm³ (conform indicațiilor analizei densimetrice [1]). Rezultatele acestei încercări se văd în tabela 6.

Tabela 6

Produsul	Extracția în greutate %	Conținut de metal %				Extracția de metal %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
clasa 18 (20)—3 mm	100,00	1,40	2,10	0,16	5,87	100,00	100,00	100,00	100,00
cade la $r = 2,8$	53,50	2,42	3,50	0,256	8,50	92,80	89,25	86,00	77,25
plutește la $r = 2,8$	46,50	0,23	0,50	0,05	2,90	7,20	10,75	14,00	22,75

În vederea determinării preciziei separării, am efectuat o analiză densimetrică în lichide grele, a produsului greu obținut la această încercare; rezultatele acestei analize ne-au permis

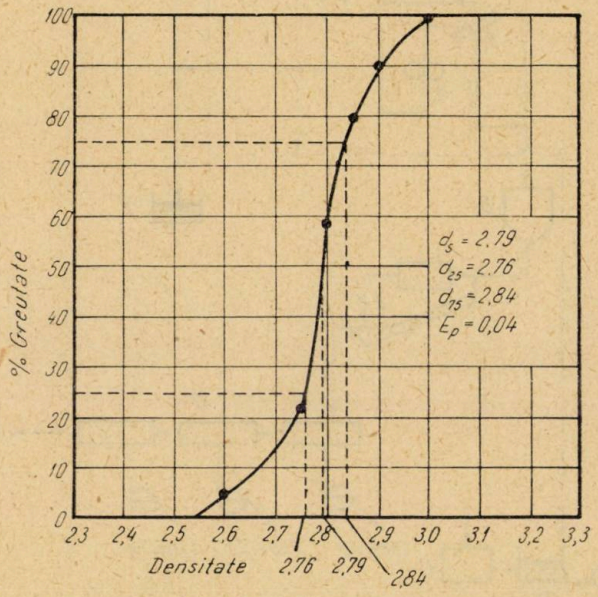


Fig. 3. — Curbă de distribuție, relativă la separarea în mediu dens a minereului Capnic.

trasarea *curbei de distribuție* a acestui produs (fig. 3) și pe baza ei calculul *ecartului probabil* E_p *) și determinarea *densității reale de separare* d_s **) [4].

După cum se vede, valorile acestor parametri se încadrează în limitele celor stabilite ca favorabile [5], punînd astfel în evidență eficiența separării și deci a calităților corespunzătoare a mediului în care s-a făcut aceasta.

*) Jumătatea diferenței absciselor punctelor curbei, de ordonate 75 și 25 $\left(E_p = \frac{d_{75} - d_{25}}{2}\right)$.

**) Abscisa punctului, de ordonată 50, al curbei.

Se menționează că înainte de aplicarea industrială a acestei metode, pentru verificarea rezultatelor obținute în laborator și stabilirea indicilor de funcționare a instalației de separare în suspensii grele, este absolut necesară executarea de încercări în stație pilot.

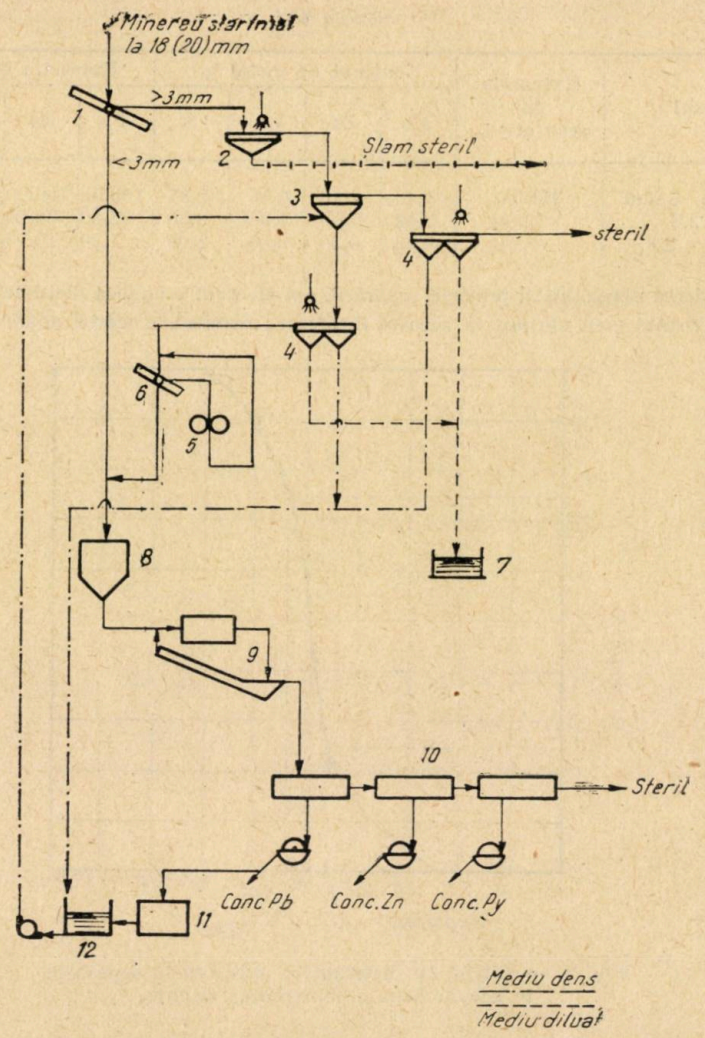


Fig. 4. — Flux tehnologic preconcentrare-concentrare, minereu Capnic.
1 — ciur cu ochiurile de 3 mm; 2 — ciur de spălare; 3 — separator cu mediu dens; 4 — ciururi pentru scurgerea și spălarea mediului; 5 — valț; 6 — ciur cu ochiurile de 10 mm; 7 — rezervor pentru mediu diluat; 8 — silozul morii; 9 — circuit moară — clasor; 10 — instalația de flotație; 11 — pregătirea mediului dens; 12 — rezervor de alimentare cu mediu dens.

Pe baza încercărilor de laborator executate se poate anticipa totuși fluxul tehnologic ce urmează a fi aplicat; el este schematizat în figura 4 *).

*) Mediul de separare diluat, sau este trimis, după o prealabilă îngroșare, la flotația din cadrul instalației de pregătire a mediului, sau, pentru simplificare, după filtrare poate fi livrat drept concentrat de galenă.

Privitor la pregătirea mediului dens, în figurile 5 și 6 sînt indicate două variante, prima aplicabilă în cazul utilizării concentratului de galenă Capnic ca material de îngreunare, a doua aplicabilă în cazul utilizării concentratului de galenă Ruşchiţa în acest scop.

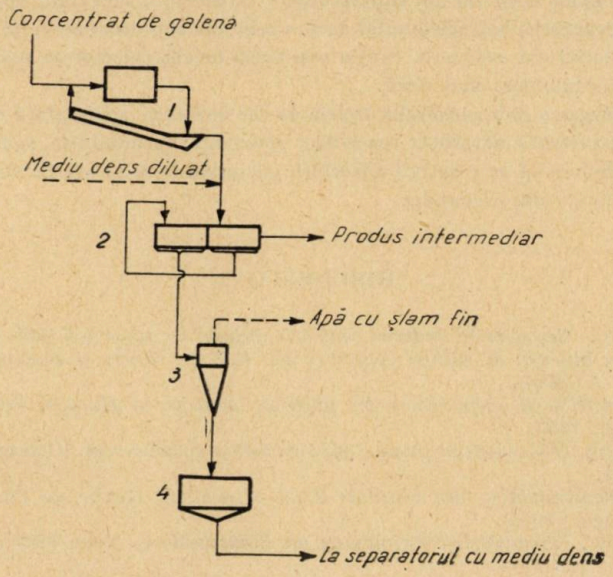


Fig. 5. — Pregătirea mediului dens (utilizînd concentrat de galenă Capnic).
1 — Circuit moară-clasor; 2 — Maşină de flotaţie; 3 — Hidrociclon; 4 — Tanc-rezervor de mediu dens.

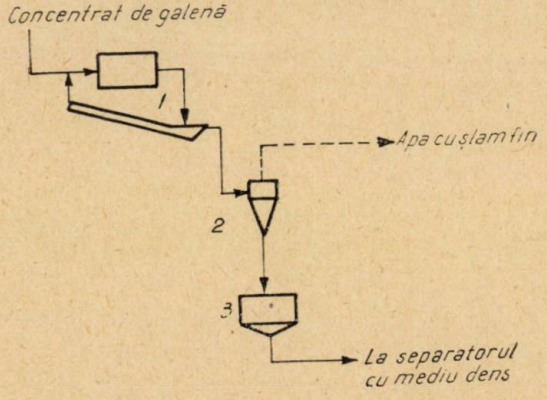


Fig. 6. — Pregătirea mediului dens (utilizînd concentrat de galenă Ruşchiţa).
1 — Circuit moară-clasor; 2 — Hidrociclon; 3 — Tanc-rezervor de mediu dens.

Am considerat ca utilă introducerea unui hidrociclon în acest flux; el are scopul de a îndepărta din mediu, cea mai mare parte a produselor de contaminare a lui (reactivi şi impurităţi solubile), precum şi a şlamurilor fine, care după cum s-a arătat mai înainte crează dificultăţi.

Eliminarea din mediu, de către hidrociclon, a unei mari părți din produsele de contaminare a acestuia, este posibilă datorită următoarelor:

Faptul că produsul ce se elimină pe la partea inferioară a hidrociclonului este constituit din particule mai grobe decît cel din suprascurgere, înseamnă o suprafață specifică mai mică a materialului din evacuarea hidrociclonului decît a celui din suprascurgerea lui. Urmează deci că particulele de material din evacuare conțin mai puțin înveliș colector pe unitatea de volum și în consecință o contaminare mai mică.

În suprascurgerea hidrociclonului bulele de aer formează o suprafață mare de separație gaz-lichid care favorizează adsorbția reactivilor spumanți; formîndu-se spuma, ea se elimină în suprascurgere împreună cu reactivii adsorbiți, micșorînd în felul acesta contaminarea materialului din evacuarea hidrociclonului.

BIBLIOGRAFIE

1. C. PANDELESCU, *Cercetări în vederea aplicării metodei cu suspensii grele la preconcentrarea unui minereu de sulfuri complexe din R.P.R.*, Studii și cercetări de metalurgie, III, *1* (1958).
2. *** *Extraction et préparation des minerais pauvres en Europe.* Publié par l'OECE, Paris, 1955.
3. Г. А. МУЗЫЛЕВ, *Обогащение угля в минеральных суспензиях.* Углетехиздат, Москва, 1954.
4. J. DANIEL, *Représentation des résultats d'une séparation*, Revue de l'industrie minérale, 15 dec. (1958).
5. W. HENTZSCHEL, *Trennschärfebestimmung an Sinkscheidern*, Neue Hütte, *3*, märz (1958).

J. L. PIGNET, *Méthodes non destructives pour l'étude et le contrôle des matériaux* (*Metode nedestructive pentru studiul și controlul materialelor*). 280 pag. Editions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 107 fig., 7 tabl., 21 cm × 27 cm.

Volumul reprezintă o extindere a cursului, cu același titlu, predat de către autor la Institutul superior de materiale și de construcții mecanice din Paris. Caracteristica lui este latura de aplicație practică a diferitelor metode nedestructive, care au ajuns astăzi la o dezvoltare considerabilă, dat fiind că ele pot servi la controlul pieselor de mașini, atît în serviciu, cît și la recepție și chiar în cursul fabricației lor.

După o foarte scurtă introducere, urmează diversele capitole, rezervate fiecare cîte uneia din metodele de control practicate astăzi și anume: defectoscopie cu ajutorul razelor *X* și al razelor gamma, cu ultrasunete, magnetoscopie (cu pulberi coloidale), prin impregnare cu lichide, diferite metode magnetice, electrice etc. Pentru fiecare metodă în parte, autorul prezintă un rezumat sumar al teoriei și o scurtă descriere a aparaturii, pentru a discuta apoi pe larg metodele de aplicare practică, cauzele de erori, posibilitățile și limitările metodei, comparînd avantajele și inconvenientele și ilustrîndu-le prin exemple practice.

Un capitol special (IX), intitulat „Defectoscopie", este consacrat nomenclaturii și morfologiei diferitelor defecte, cu arătarea cauzelor lor și a modurilor în care pot fi detectate, a efectelor lor asupra comportării pieselor și a remediilor de aplicat în fiecare caz în parte.

Volumul se încheie cu un apendice, în care se discută progresele recente ale metodelor nedestructive și posibilitățile lor de dezvoltare viitoare.

Tr. Negrescu

И. Н. ПЛАКСИН, *Металлургия благородных металлов* (*Metalurgia metalelor prețioase*) Изд. Металлургиздат, Москва, 1958, 366 pag.

I. N. Plaksin, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S., cunoscut în lumea științifică internațională prin valoroasele sale lucrări în domeniul teoriei flotației și a proceselor hidrometalurgice, a îmbogățit literatura de specialitate cu manualul *Metalurgia metalelor prețioase*, apărut în 1958 în editura Metalurghizdat din Moscova.

Destinată pentru uzul studenților institutelor și facultăților de metalurgie și totodată pentru cel al inginerilor și tehnicienilor care activează în sectorul metalurgic, această lucrare aduce o contribuție importantă în studiul fenomenelor și proceselor ce intervin în tehnologia de valorificare a minereurilor de metale prețioase și a produselor care le conțin.

Cele zece capitole în care este împărțită lucrarea sînt precedate de un capitol introductiv, în care se prezintă evoluția tehnicii extractive a metalelor prețioase de-a lungul timpurilor, îmbogățită cu o serie de elemente noi privind istoricul industriei și dezvoltarea producției de metale prețioase din lume. Capitolul se termină cu un paragraf în care se face o sinteză a evoluției bazelor științifice a proceselor de extragere a acestor metale, domeniu în care oamenii de știință sovietici au avut o importantă și largă contribuție.

În primul capitol sînt prezentate proprietățile fizico-chimice ale metalelor prețioase și compușii cei mai importanți ai acestor metale, ultimul paragraf tratînd în detaliu despre compușii și aliajele lor cu mercurul. Acest capitol, ca și capitolul II, în care se descriu amănunțit minereurile și mineralele de metale prețioase și mineralele lor însoțitoare — și în care se insistă în mod deosebit asupra formei și structurii metalelor native — permite o mai ușoară înțelegere a proceselor metalurgice și de concentrare mecanică folosite la extragerea acestor metale din minereurile care le conțin.

După ce în capitolul III se face o prezentare generală a proceselor și operațiilor principale, hidrometalurgice și de preparare mecanică, și a transformărilor pe care le suferă minereurile în cursul acestor operații, autorul examinează în detaliu, în capitolele următoare, toate aceste procedee, grupate — după caracteristicile lor comune — în :

— metode gravitaționale,
— metode bazate pe proprietățile superficiale ale mineralelor — amalgamarea și flotația,
— metode de leșiere (cianurarea),
— metode chimice și electro-chimice de afinare.

În capitolul IV, privitor la metodele de preparare pe cale gravitațională a minereurilor și nisipurilor cu conținut de metale prețioase, în special a celor în stare nativă, sînt descrise metodele și aparatele cele mai importante folosite pentru tratarea acestei categorii de materii prime, abundente în U.R.S.S. : jghiaburi și mese fixe, mese basculante, mese vibrante, clasoare hidraulice și mașini de zețaj cu membrane și de înaltă frecvență, dintre care unele — cum sînt aceste din urmă — reprezintă utilaje de mare productivitate și eficacitate, dezvoltate și perfecționate în mod deosebit în U.R.S.S. Fără a intra în descrierea detaliată a principiilor și demonstrarea legilor care stau la baza acestor aparate — presupuse a fi cunoscute din literatura de specialitate privitoare la tehnica preparării mecanice a minereurilor — autorul dă toate elementele tehnice necesare înțelegerii proceselor și funcționării acestor aparate, pentru concentrarea în jghiaburi, prezentînd în plus și o demonstrație teoretică a procesului în sine.

Capitolul V este consacrat flotației și amalgamării, asupra flotației expunerea limitîndu-se la o prezentare de sinteză privind rolul și posibilitățile de aplicare a acestui procedeu în cazul minereurilor aurifere și argintifere în special, în lumina ultimelor teorii ale flotației și a progreselor tehnice realizate în acest domeniu. Procedeul amalgamării este dezvoltat pe larg, atît în explicația fenomenelor fizico-chimice ce au loc, cît și în prezentarea metodelor și aparaturii folosite (amalgamarea în mori, amalgamarea pe mese, electro-amalgamarea, curățirea și distilarea amalgamului).

Datorită complexității și importanței pe care le au procedeele de extragere a metalelor prețioase prin leșiere, sînt consacrate acestor procedee trei capitole din manual.

În primele patru paragrafe ale capitolului V se face o prezentare detaliată și sistematică a fenomenelor fizico-chimice ale dizolvării metalelor prețioase în soluții de cianură, scoțîndu-se în evidență influența tuturor factorilor chimici, fizici și mecanici asupra cineticii leșierii și a consumului de cianură. Problema cianicizilor este dezvoltată într-un paragraf special, în care sînt examinate în detaliu acțiunea cianurii asupra mineralelor însoțitoare, ilustrată de calcule termodinamice ale reacțiilor chimice ce se produc. În ultimele două paragrafe ale acestui capitol sînt descrise metodele și aparatele de cianurare, cu excepția celor pentru desecarea minereului,

tratate în capitolul VII. În acest capitol sînt descrise metodele şi aparatele de îngroşare, spălare şi filtrare folosite în procesul cianurării, însoţite de exemplificări privind calculul schemelor de îngroşare şi spălare în contra curent şi calculul filtrelor pe baza lucrărilor şi metodei Prof. N. K. Skoseeva.

Capitolul VIII, cu care se încheie descrierea procesului de cianurare, tratează despre procesul de extragere a metalelor din leşiile în care se găsesc dizolvate, regenerarea soluţiilor de cianură şi prelucrarea nămolului de metale preţioase. Deosebit de consideraţiile teoretice şi descrierea instalaţiilor pentru extragerea metalelor preţioase prin precipitare cu zinc, sînt prezentate unele metode speciale, aplicate în ultimul timp în cazul unor minereuri greu decantabile (precipitarea cu praf de cărbune) şi procedeul de extragere cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni, folosit azi în mod curent în metalurgia metalelor rare şi radioactive.

În capitolul IX, care reprezintă o sinteză cu caracter practic a întregului material tratat în capitolele precedente, sînt descrise — deosebit de unele metode speciale ca prelucrarea prin clorurare a minereurilor de Au şi Pt, cianurarea minereurilor de argint şi a minereurilor mai refractare (teluroase, arsenioase), cianurarea concentratelor de pirite aurifere, leşierea în autoclave sub acţiunea oxigenului sub presiune etc., o serie de instalaţii industriale pentru prelucrarea diferitelor tipuri de minereuri, însoţite de scheme tehnologice şi date tehnico-economice, care ilustrează, prin varietatea exemplelor date, importanţa caracteristicilor chimice, mineralogice şi fizice ale minereurilor de metale preţioase şi alegerea metodelor optime pentru prelucrarea lor şi totodată interdependenţa dintre procedeele de preparare mecanică şi cele hidrometalurgice.

Ultimul capitol (cap. X) tratează despre procesele de topire a aliajelor şi metalelor preţioase şi afinarea lor prin electroliză şi procedee chimice, atît din punct de vedere teoretic cît şi din punct de vedere practic.

Modul în care este organizat materialul pe capitole şi paragrafe, claritatea expunerii nivelul ştiinţific la care sînt tratate fenomenele ce stau la baza diferitelor procese hidrometalurgice şi modul în care sînt îmbinate noţiunile teoretice cu cele practice, — la care se adaugă o bogată şi judicioasă ilustrare a textului cu schiţe, scheme, diagrame şi tabele — dau cărţii, pe lîngă caracterul de manual didactic, şi un caracter practic, corespunzător nevoilor inginerilor şi tehnicienilor din industria minieră şi metalurgică.

Prin calităţile ei şi autoritatea ştiinţifică a autorului, cartea Prof. I. N. Plaksin va fi de un real folos atît studenţilor Institutului politehnic din Bucureşti, cît şi inginerilor care activează în uzinele metalurgice, instalaţiile de preparare şi institutele de proiectare şi cercetare din ţara noastră, apariţia ei avînd loc într-un moment în care pentru industria noastră auriferă, în plină dezvoltare, se pune problema amplificării şi modernizării instalaţiilor existente de prepararea şi cianurarea minereurilor aurifere şi construirea unor unităţi noi, adaptate caracteristicilor acestora.

Gh. Vanci

С. И. МИТРОФАНОВ, *Селективная флотация* (*Flotaţia selectivă*). Металлургиздат, Москва, 1958, 726 pag.

Ţinînd seama de cantitatea de substanţe minerale preparate prin flotaţie, se poate spune că astăzi flotaţia ocupă unul dintre cele mai importante locuri printre procedeele de concentrare. Dezvoltarea deosebită a flotaţiei, într-un timp relativ scurt, se datoreşte, fără îndoială, posibilităţilor pe care ea le oferă pentru prepararea cu rezultate bune a majorităţii substanţelor minerale, pentru a căror dezasociere este necesară o sfărîmare la dimensiuni foarte mici (uneori chiar sub 45 μ), substanţe în general neconcentrabile eficient şi economic prin alte metode.

În comparație cu practica, dezvoltată în mare măsură empiric, teoria flotației a rămas la un moment dat ceva mai în urmă. Această situație este datorită, în mare parte, complexității procesului flotației, simplu la prima vedere, dar care depinde de foarte mulți factori, a căror interacțiune și condiționare este uneori greu de pătruns.

Este evident însă că fără explicarea științifică a fenomenelor complexe care stau la baza flotației este greu, dacă nu imposibil, să se conducă rațional procesul de flotație și să se ajungă la perfecționarea practicii flotației, impusă de necesitatea de a mări eficacitatea procesului și de a putea prepara noi și variate substanțe minerale cerute de diferitele ramuri ale industriei.

Ca urmare, în ultimii ani cercetările din domeniul teoriei flotației au luat o dezvoltare deosebită, aducîndu-se contribuții importante la cunoașterea științifică a procesului de flotație. O contribuție hotărîtoare au avut-o și o au în această direcție cercetătorii sovietici.

În U.R.S.S., apreciindu-se marea importanță a operațiilor de preparare precum și necesitatea ca tehnica preparării să se dezvolte pe baze științifice, s-au înființat numeroase institute de cercetări, dotate cu laboratoare bine înzestrate, în care cercetările au fost executate după un plan bine coordonat.

Institutul de studii și cercetări de preparare „Mehanobr" din Leningrad, înființat în 1920, a executat importante cercetări și în domeiul flotației încă din primii ani ai începuturilor flotației.

De mare însemnătate pentru teoria flotației sînt cercetările executate în laboratorul de preparare al Institutului minier al Academiei de Științe, cele din cadrul Institutului de cercetări științifice asupra materiei prime minerale, precum și cele din alte numeroase laboratoare de preparare de pe lîngă institutele de cercetări din U.R.S.S. Elaborînd diferitele deducții teoretice și generalizări, cercetătorii sovietici au căutat întotdeauna să le verifice prin comparare cu rezultatele obținute în practica flotației.

Dezvoltarea cu succes a flotației în U.R.S.S. se datorește unei intense munci de creație a oamenilor de știință sovietici, care au perfecționat continuu teoria și practica flotației. Printre aceștia sînt A. N. Frumkin, P. A. Rebinder, B. V. Dereaghin, V. I. Mostovici, I. N. Plaksin, S. I. Mitrofanov, K. F. Beloglazov, I. A. Kakovski, S. M. Jasiukevici, O. S. Bogdanov, V. A. Mokrousov, V. I. Klassen și mulți alții.

Este demn de menționat de asemenea aportul adus la dezvoltarea teoriei și practicii flotației de cercetările efectuate și în alte țări de către A. M. Gaudin, I. W. Wark, P. Rabone, A. F. Taggart, W. Petersen ș.a.

O mare parte din activitatea cercetătorilor din domeniul flotației este oglindită în numeroasele lucrări tipărite — articole și cărți — cele mai multe apărute în ultimii 10—15 ani.

Deși literatura tehnică cuprinde numeroase titluri privind flotația, totuși cărți care să îmbrățișeze un întreg domeniu al flotației, atît teoretic cît și practic, și care să fie folosite cu succes, mai ales de cei care lucrează în practică, sînt puține și în mare măsură sînt depășite de noile cunoștințe teoretice acumulate între timp.

De aceea, o lucrare ca *Flotația selectivă* a cunoscutului om de știință sovietic S. I. Mitrofanov, cu care s-a îmbogățit de curînd literatura tehnică, este binevenită. Prof. Mitrofanov este un vechi cercetător în domeniul preparării minereurilor și în special al flotației, autor a numeroase lucrări cu rezultate de cercetare sau de sinteză.

În noua sa lucrare prezintă în mod sistematic și într-o interpretare proprie, imensul material experimental și teoretic acumulat pînă în prezent în domeniul flotației.

Lucrarea, împărțită în trei părți mari și 24 de capitole, prezintă aspectele teoretice ale procesului de flotație și aspectele practice ale flotației selective a diferitelor substanțe minerale.

Prima parte a lucrării este intitulată „Unele elemente de teoria flotației" și este dezvoltată în 11 capitole.

În capitolul 1, sînt cercetate, din punct de vedere fizico-chimic, cele trei faze — lichidă, solidă şi gazoasă — care intervin în procesul de flotaţie, iar în capitolul 2 se face o succintă analiză a „actului elementar de flotaţie", la cunoaşterea căruia au adus un aport valoros numeroşi cercetători sovietici, ca A. N. Frumkin, B. M. Kabanov, B. V. Dereaghin şi alţii, prin lucrările lor privind procesul de adeziune a particulelor minerale la bulele de aer. În următoarele şase capitole, după o prealabilă clasificare a reactivilor folosiţi în flotaţie, se face o examinare amănunţită a acestora, cercetîndu-se atît rolul lor şi modul de lucru cît şi legătura dintre acţiunea lor şi structura lor fizico-chimică. Între altele, se acordă o deosebită atenţie (cap. 4) colectorilor şi mecanismului lor de acţiune asupra cineticei adeziunii particulelor minerale la bulele de aer.

Se ştie astfel că modul de acţionare al reactivilor de flotaţie cu suprafeţele mineralelor este o problemă dificilă care, cu toate cercetările făcute, nu a fost rezolvată complet, ea necesitînd o serie de completări teoretice dintre care cea mai importantă este aceea a stabilirii unei legături directe între acţiunea reactivilor asupra mineralelor şi adeziunea particulelor la bulele de aer.

Se arată astfel că după concepţia unor cercetători americani (I. W. Wark) fixarea reactivilor la suprafaţa mineralului se produce prin reacţii chimice între ionii reactivului şi ai mineralului dizolvat în apă şi fixarea produselor insolubile formate pe muchiile şi colţurile mineralelor. După alţi cercetători americani (A. F. Taggart ş.a.), fixarea reactivilor se produce prin fenomene fizice de adsorbţie.

După ce se arată că atît prima cît şi a doua teorie sînt unilaterale întrucît ele pun o barieră între fenomenele chimice şi cele de adsorbţie, opunîndu-le una alteia, se pune în evidenţă faptul că în ultimii ani, prin cercetări laborioase, oamenii de ştiinţă sovietici (M. A. Eigeles, P. A. Rebinder, A. K. Livşiţ ş.a.) au elaborat o teorie originală asupra acţiunii reciproce a reactivilor cu suprafeţele mineralelor. Această teorie înlătură teoria greşită a adsorbţiei şi a reacţiilor chimice în procesul de flotaţie, prin aceea că ea consideră fenomenele de adsorbţie reprezentînd, în multe cazuri, primul stadiu al unei reacţii chimice.

În ceea ce priveşte fixarea reactivilor la suprafaţa mineralelor, se arată că ultimele teorii au stabilit că aceasta se face sub formă de pelicule, compuşi superficiali şi concentraţii în partea difuză a stratului dublu electric. Privitor la mecanismul de formare a celor trei tipuri de compuşi, se menţionează că acesta este în mare parte cunoscut, datorită în special lucrărilor oamenilor de ştiinţă sovietici (D. A. Şvedov, S. I. Mitrofanov, I. A. Kakovski ş.a.).

În continuare, în capitolele 5, 6 şi 7, după ce se arată principalele caracteristici ale reactivilor activanţi, depresanţi şi respectiv regulatori, se schematizează mecanismul lor de acţionare în procesul flotaţiei. În sprijinul celor arătate se prezintă parte din rezultatele numeroaselor experienţe de laborator ale cercetătorilor sovietici. În capitolul 8, se face mai întîi o scurtă prezentare a reactivilor spumanţi utilizaţi în flotaţie precum şi a principalelor lor caracteristici, analizîndu-se în continuare, pe baza a numeroase date experimentale, modul de acţiune al acestor reactivi, precum şi influenţa anumitor factori (pH, temperatură, sărurile metalelor grele, adausuri organice) asupra formării spumei.

Capitolul 9 este rezervat prezentării rolului reacţiilor de oxidare la flotaţia sulfurilor. Se arată astfel că în lucrările unor oameni de ştiinţă sovietici (I. N. Plaksin, S. I. Mitrofanov ş.a.) este studiată acţiunea gazelor şi în special a oxigenului asupra flotabilităţii mineralelor, în vederea intensificării procesului de flotaţie. Se menţionează că atît în cazul sulfurilor cît şi în cazul metalelor şi al unor minerale nemetalifere (cuarţ, fluorină, calcită), acţiunea prealabilă a oxigenului favorizează acţiunea de fixare a colectorului pe suprafaţa mineralului şi măreşte hidrofobizarea realizată de colector, dacă acţiunea oxigenului este de scurtă durată. O acţiune îndelungată a oxigenului are efecte contrare, deci defavorabile flotaţiei mineralului.

Pe baza cercetărilor lui S. I. Mitrofanov, V. D. Beneson, F. O. Naghirneak se arată influenţa pH-ului, a temperaturii, a raportului lichid-solid şi a duratei de măcinare asupra vitezei reacţiei de oxidare.

În capitolul 10 se prezintă o serie de date noi obţinute de oamenii de ştiinţă sovietici cu privire la studiul vitezei şi selectivităţii flotaţiei.

Se arată mai întîi importanţa pe care o prezintă studiul cineticei procesului de flotaţie considerat în totalitatea lui, problemă care a fost studiată în deosebi de C. F. Beloglazov. Acesta a făcut pentru prima oară o încercare originală de a combina mecanismul de formare al complexului mineral-bulă, cu acţiunea reactivilor folosiţi, colector şi spumant, şi de a lega această dependenţă de indicii tehnologici ai experienţelor de flotaţie în timp, adică cu cinetica procesului de flotaţie.

Beloglazov propune o formulă a vitezei de flotaţie care exprimă dependenţa dintre extracţia de metal şi durata flotaţiei.

Se scoate în evidenţă faptul că Beloglazov face un început de creare a legilor procesului de flotaţie pe baza unificării teoriei cu practica.

În continuare, în cuprinsul aceluiaşi capitol, se dau unele indicaţii cu privire la modul de apreciere a selectivităţii flotaţiei unui minereu complex, analizîndu-se apoi pe scurt, pe baza rezultatelor din experienţa proprie a autorului şi a altor cercetători, influenţa pe care o pot avea anumiţi factori (consumul de colector, consumul de spumant, debitul de aer, înălţimea stratului de spumă şi viteza de îndepărtare a ei din maşină, densitatea tulburelii, mărimea şi forma particulelor minerale) asupra vitezei şi selectivităţii flotaţiei.

În capitolul 11, ultimul din cadrul primei părţi, se prezintă foarte pe scurt, unele chestiuni privind maşinile de flotaţie şi principalii factori care determină acţiunea rotorului, dîndu-se şi anumite indicaţi cu privire la alegerea maşinilor de flotaţie.

Partea a II-a a cărţii, dezvoltată în 9 capitole, cuprinde practica flotaţiei selective a minereurilor cu sulfuri metalice şi sulfo-arseniuri şi a minereurilor aurifere.

În primul capitol al acestei părţi (cap. 12 al cărţii) se face o sumară trecere în revistă a principalelor metode şi utilaje care intervin în faza de pregătire a minereurilor, pentru flotaţia selectivă.

Capitolele 13, 14 şi 15, în care se prezintă un material extrem de bogat ilustrat cu numeroase date experimentale din laborator şi date practice din uzină, sînt rezervate flotaţiei selective a minereurilor complexe de pirită cu sulfuri cuprifere, de pirită cu sulfuri de cupru şi zinc şi pirotină, precum şi a minereurilor polimetalice cu conţinut de plumb. În cadrul acestor capitole se dau mai întîi o serie de date cu privire la flotabilitatea mineralelor care intră în discuţie, ţinîndu-se seama de influenţa structurii cristalografice a mineralelor şi a legăturilor atomice asupra proprietăţilor suprafeţei mineralelor.

În continuare, pe baza rezultatelor unor numeroase experienţe de laborator ale autorului şi ale altor cercetători, se indică reactivii cei mai potriviţi, analizîndu-se apoi influenţa unor factori şi în special a pH-ului mediului asupra flotabilităţii mineralelor respective.

În cadrul fiecărui capitol sînt prezentate spre exemplificare scheme şi date cu privire la indicii tehnologici realizaţi în diferitele instalaţii de flotaţie din U.R.S.S. şi alte ţări.

În capitolele următoare (16—20) sînt tratate pe rînd metodele şi practica flotaţiei minereurilor polimetalice de cobalt, a minereurilor nichelifere, a minereurilor cu conţinut de molibden şi bismut, a minereurilor cu molibden şi wolfram, a minereurilor de mercur, arsen şi stibiu, a minereurilor aurifere şi a piritei din minereurile în prealabil cianurate pentru extragerea aurului. Ca şi capitolele anterioare, şi materialul din capitolele 16—20, este însoţit de numeroase date din experienţa practică, din rezultatele obţinute în laborator şi de exemple de scheme ale unor instalaţii din U.R.S.S. şi din alte ţări.

Domeniului flotației selective a mineralelor de oxizi, cel mai recent cucerit de flotație, îi este rezervată partea a III-a a cărții (cap. 21—24). Flotabilitatea redusă a acestor minerale, mult asemănătoare din punctul de vedere al proprietăților superficiale cu mineralele de gangă ale minereurilor sulfuroase, a făcut ca mult timp aplicarea practică a flotației mineralelor oxidice să se dezvolte mai greu, iar conducerea procesului să fie mai dificilă. Rezultatele obținute în ultimii ani, găsirea de reactivi eficace, ca de exemplu colectorii cationici, au făcut însă ca în ultima vreme, flotația să ocupe un loc principal și în prepararea multor minerale oxidice, ceea ce face ca partea a III-a a lucrării profesorului S. I. Mitrofanov să fie deosebit de utilă pentru cei care se interesează de punerea în valoare a acestui tip de minerale.

Mai întîi în capitolul 21 autorul se ocupă de flotația minereurilor de oxizi ale metalelor grele (oxizi și carbonați de plumb, cupru, zinc etc.), cercetînd caracteristicile tehnologice ale acestui tip de minerale și posibilitățile de mărire a flotabilității lor prin tratarea cu anumiți reactivi, ca de exemplu sulfurarea prin tratare cu sulfură de sodiu (Na_2S). Diferitele cazuri întîlnite în practică (flotația minereurilor cu ceruzit, malachit, azurit, a minereurilor de oxizi cu sulfuri etc.) sînt amănunțit cercetate și exemplificate cu rezultate de laborator și date din practică.

Flotația minereurilor oxidice de staniu și wolfram este tratată în capitolul 22, iar în capitolul 23, este cercetată flotația minereurilor de fier, titan, mangan, zirconiu, litiu, uraniu, beriliu, niobiu.

Ultimul capitol al cărții, se ocupă de flotația așa ziselor minerale nemetalifere ca barita, fluorina, apatita, fosforitele, cianita, andaluzita, calcarul, feldspații, nisipurile pentru industria sticlei, pămînturile cu infuzorii, sărurile solubile etc.

În concluzie, lucrarea *Flotația selectivă* a prof. S. I. Mitrofanov, conține un material extrem de bogat, cu cele mai recente date, prezentate și interpretate la un nivel înalt și cu o claritate remarcabilă.

Bibliografia citată este de asemenea bogată, cuprinzînd în cele 420 de titluri, cele mai importante lucrări din acest domeniu.

Cartea prezintă un deosebit interes pentru toți acei care se preocupă de teoria și practica flotației.

C. Pandelescu și B. Georgescu

WERNER GRÜNDER, *Arbeitsmethoden im Aufbereitungslaboratorium* (*Metode de lucru în laboratorul de prepararea substanțelor minerale*). Hermann Hübener Verlag. Abt. Technischer Verlag-Wilhelmshaven, Goslar, 1957, 514 pag.

Necesitățile tot mai mari de materii prime minerale de o deosebită diversitate au făcut ca operațiile de preparare a substanțelor minerale utile să capete o importanță din ce în ce mai mare în complexul operațiilor tehnologice de valorificare a materiilor prime.

Dacă în domeniul practicii industriale a preparării literatura tehnică de specialitate din ultimii 10—15 ani este destul de bogată (este suficient să spunem că în U.R.S.S. au apărut cîteva zeci de titluri în acest domeniu), în ceea ce privește metodica de cercetare în laboratorul de preparare, lucrările destinate exclusiv acestui domeniu sînt în număr cu totul redus, de fapt singura lucrare completă fiind lucrarea prof. S. I. Mitrofanov, apărută pînă acum în două ediții și tradusă și la noi în țară.

Metodele laboratorului de preparare sînt foarte variate, iar necesitatea unor lucrări bazate pe experiența specialiștilor cu o lungă practică este mare.

Ele sînt necesare atît pentru pregătirea cadrelor tinere cît şi pentru specialiştii care lucrează în institute şi laboratoare de cercetare.

Pentru acest motiv, lucrarea prof. W. Gründer, directorul Institutului de preparare de la Universitatea tehnică din Berlin, avînd o experienţă de peste 30 ani în laboratoarele de preparare ale diferitelor şcoli tehnice superioare, vine să umple un gol mult resimţit în acest domeniu.

Lucrarea, tipărită în condiţii grafice foarte bune şi avînd la bază un extrem de bogat material bibliografic, constituie volumul II din seria „Aufbereitungskunde" publicată de W. Gründer (vol. I. cuprinde metodele şi practica industrială a preparării minereurilor).

În cadrul celor peste 500 pagini ale lucrării, cu puţine excepţii, sînt trecute în revistă cele mai multe dintre operaţiile, aparatele şi metodele de lucru ale laboratorului de preparare.

În primele pagini ale cărţii, autorul face mai întîi o succintă prezentare a laboratoarelor de preparare, precum şi unele consideraţii atît în legătură cu scopul şi utilitatea laboratoarelor şi institutelor de preparare, cît şi asupra organizării şi amenajării în mare a unui institut de preparare.

Cea mai mare parte a numeroaselor capitole ale lucrării au fost grupate în două părţi privind „Metodele generale de cercetare" şi respectiv „Metodele speciale de cercetare" ale preparării substanţelor minerale.

Ultimele capitole ale cărţii, tratate mai sumar, cuprind observaţii privind elaborarea raportului de cercetare, desfăşurarea procesului de determinări şi cercetare de la laborator pînă la uzină ca şi executarea şi interpretarea probelor de recepţionare tehnologică a unei instalaţii de preparare.

În partea privind metodele generale sînt grupate toate metodele pentru determinarea caracteristicilor fizico-mineralogice ale substanţelor minerale, dîndu-se mai întîi o serie de norme în legătură cu luarea corectă a probelor şi arătîndu-se condiţiile de îndeplinit pentru corectitudinea unei probe.

Determinarea caracteristicilor fizico-mineralogice ale probelor minerale se începe în mod obişnuit cu cercetarea microscopică, din punct de vedere mineralogic şi petrografic, de o deosebită importanţă pentru aprecierea posibilităţilor de preparare.

În cuprinsul a 23 de pagini sînt trecute în revistă metodele de pregătire a probelor, aparatele folosite în acest scop, ca şi aparatura optică, cel mai des întîlnită.

În continuare, sînt descrise metodele de determinare a proprietăţilor optice concretizate prin „culoare".

Greutatea specifică constituie o proprietate fizică a minereurilor, importantă în preparare, pe diferenţele dintre greutăţile specifice ale diferitelor specii minerale bazîndu-se multe din procedeele de preparare. Metodele folosite pentru determinarea acestei proprietăţi, atît pentru materialele granulare uscate cît şi pentru tulbureli, sînt prezentate în capitolul următor.

Tot în partea privind metodele generale de cercetare sînt descrise metode pentru determinarea viscozităţii suspensiilor, metode pentru determinarea umidităţii, a pH-ului ca şi metodele pentru aprecierea calităţii cărbunilor prin stabilirea conţinutului de cenuşe, a substanţelor volatile, a rezidului de cocs, a puterii calorifice etc.

Pentru viscozitate, în afară de aparatele clasice (viscozimetrele Ostwald, Hoeppler) potrivite fluidelor curate, sînt descrise viscozimetre folosite în laborator pentru suspensii cum ar fi viscozimetrul Flügge cu agitator, viscozimetrul cu bilă al lui Ordjamian etc.

Printre metodele obişnuite de determinare a umidităţii este descrisă şi metoda Abderhalden, una dintre cele mai precise metode, mai ales pentru substanţele organice (de exemplu pentru cărbuni).

pH-ul, este foarte adesea o caracteristică importantă a tulburelilor întîlnite în preparare (mai ales în flotație), susceptibilă de a fi determinată prin diverse metode. Sînt descrise metodele rapide colorimetrice (cu hîrtie indicatoare, cu folii) ca și determinările cu potențiometre.

Descrierea metodelor speciale de cercetare, specifice preparării, începe cu analizele de site pentru determinarea compoziției granulometrice și a posibilităților de clasare volumetrică, cărora li se dă o importanță destul de mare, capitolul fiind dezvoltat pe aproape 30 pagini. Sînt arătate metode de execuție a analizelor, aparatura, mașinile de cernut folosite, standardele pentru site, reprezentările grafice ale rezultatelor (ca de exemplu reprezentările Rosin-Rammler).

De asemenea, un capitol dezvoltat este rezervat și analizelor materialelor fine (sub 50—60 μ) și a suspensiilor, privind granulometria lor, sedimentarea și limpezirea. Sînt descrise o serie de aparate pentru analize de sedimentare, printre care balanța Sartorius, recent introdusă în laboratorul de preparare. De asemenea, sînt indicate o serie de aparate și metode hidraulice și pneumatice de fracționare a materialelor foarte fine (aparatul Schulze-Harkort, Reax, clasorul pneumatic spiral etc.).

În capitolele rezervate încercărilor de sfărîmare și măcinare, se arată mai întîi că modul de comportare la sfărîmare și măcinare a diverselor materiale este datorat în mare măsură așa numitei „structuri". Indicații utile, comparative, în legătură cu „structura" se obțin prin „probele de structură", executate cu aparatul Brabender-Gründer (asemănător plastografelor), cu ajutorul căruia se poate obține o diagramă forță-timp înregistrată în timpul măcinării unei probe de 75—100 g material, într-o mică moară cu inel și con. Forța este determinată prin momentul la axul morii (cu un electrodinamometru).

De asemenea, este exemplificată metodologia de cercetare a operațiilor de sfărîmare și măcinare, executate cu diferite mașini (concasor de laborator, cilindrii de sfărîmare etc.), ca și a operațiilor de clasare cu site sau clasoare cu curent de fluid.

Dintre metodele de concentrare gravitaționale, autorul dă o atenție mai mare concentrării în suspensii grele, și zețajului (prima este o metodă relativ nouă și în continuă răspîndire, cea din urmă deși foarte veche în tehnica preparării și oarecum lăsată la o parte, a fost în ultimii ani reactualizată prin modernizarea atît a teoriei cît și a mașinilor, ca de exemplu zețajul cu înaltă frecvență). În capitolele rezervate metodelor gravitaționale sînt descrise, însă mai sumar, metodele de cercetare de laborator privind și alte procedee: concentrarea pe mese, concentrarea în jghiaburi etc. În legătură cu concentrarea gravitațională, sînt foarte interesante încercările de concentrare a materialelor foarte fine prin așa numită „metodă cu coș", al cărei realizator este chiar autorul cărții. Metoda, în curs de experimentare, a dat foarte bune rezultate în laborator, așa cum se vede din exemplificările făcute.

Capitolul rezervat cercetărilor de flotație, cu o dezvoltare proporțională cu importanța și locul ocupat azi de flotație în tehnica preparării, cuprinde în prima parte o trecere în revistă a metodelor de cercetare a spumanților și a proprietăților lor de spumare, a aerației celulelor de flotație, a influenței mărimii grăunților asupra rezultatelor flotației, precum și a cîtorva din tipurile de celule de laborator cel mai des folosite.

În continuare, este bogat exemplificată metodica cercetărilor de laborator pentru flotația colectivă și selectivă a minereurilor, pentru flotația cărbunilor cît și pentru flotația mineralelor nemetalifere. Capitolul este completat cu unele chestiuni privind cercetări de flotație cu ultrasunete și metodica cercetărilor de flotație la scară pilot și industrială.

Metodele de desecare (filtrare) folosite în laborator și determinările legate de aceste operații sînt descrise în capitolul XXV. Astfel sînt descrise metode pentru determinarea volumului de pori, metode de filtrare cu vacuum, fără sau cu oscilații eliptice orizontale sau verticale, metode de desecare cu centrifuge etc.

Partea rezervată metodelor speciale se încheie cu determinări privind clarificarea suspensiilor, separarea emulsiilor cu un înalt grad de dispersare, electroforeza suspensiilor de argilă sau caolin și cu descrierea unor metode pentru determinarea caracteristicilor materialelor argiloase.

Analizînd lucrarea, trebuie să menționăm și unele părți omise din cadrul ei sau tratate prea sumar în raport cu altele și a căror prezentare ar fi fost necesară. Astfel, nu sînt arătate încercările de laborator privind metoda de concentrare electrostatică, care deși nu este prea răspîndită industrial, a început să capete importanță mai ales la prepararea mineralelor de metale rare și disperse. Concentrarea electromagnetică este tratată sumar, lipsind indicarea cîtorva metode de determinare a unor constante magneto-electrice ale minereurilor, a căror posibilitate de separare prin metode magnetoelectrice se cercetează. La lucrările de laborator privind metoda cu suspensii grele, deși pe larg tratate, ar fi fost util să se acorde o atenție mai mare problemelor legate de posibilitățile de realizare a suspensiilor grele și a determinării caracteristicilor lor.

În ceea ce privește flotația, se resimte lipsa unor indicații privind metodele rapide de determinare a caracteristicilor reactivilor de flotație (alții decît spumanții) și metodele de determinare a tensiunilor superficiale, foarte utile pentru cercetările din domeniul procesului de flotație.

De asemenea, ar fi fost util ca lucrarea să fi fost completată cu un capitol relativ la folosirea izotopilor radioactivi la cercetările de laborator din domeniul preparării, date fiind multiplele posibilități pe care le oferă tehnica cercetării cu ajutorul izotopilor radioactivi.

Aceste lipsuri, de mică importanță în raport cu întreaga lucrare, nu micșorează însă valoarea și interesul acestei lucrări, de o deosebită utilitate atît pentru inginerii și cercetătorii care lucrează în laboratoarele de prepararea substanțelor minerale, cît și pentru cadrele tinere care se pregătesc în institutele de învățămînt superior în specialitatea prepararea substanțelor minerale.

B. Georgescu și C. Pandelescu

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ МЕТАЛЛОВ (*Solidificarea metalelor*). Lucrările celei de-a doua consfătuiri cu privire la teoria proceselor de turnare. Academia de științe a U.R.S.S. (sub redacția prof. B. B. GULIAEV), Машгиз, Москва, 1958, 532 pag.

Lucrarea reprezintă o culegere de 29 de articole, comunicate la consfătuirea organizată de Academia de Științe a U.R.S.S., în ianuarie 1956, cu privire la legile solidificării metalelor și la condițiile de obținere a pieselor turnate de bună calitate.

Importanța problemei solidificării metalelor decurge din faptul că, pe baza rezolvării ei pentru diferite cazuri concrete, este posibilă proiectarea de procese tehnologice raționale în vederea obținerii unor lingouri și piese turnate de calitate superioară, cu cheltuială minimă de energie și materiale, și cu o mare productivitate a muncii.

Problema solidificării metalelor interesează atît pe turnători, metalurgi, termotehnicieni, fizicieni sudori, cît și pe reprezentanții altor specialități înrudite.

Culegerea de articole este împărțită în trei capitole: I. Procesele de transmitere a căldurii în timpul solidificării piesei turnate; II. Procesele fizico-chimice ce au loc în timpul solidificării metalului; III. Influența îmbunătățirii calității pieselor asupra condițiilor lor de solidificare.

Prof. B. B. Guliaev în articolul *Situația actuală a studiului proceselor de solidificare a metalelor* caracterizează etapele principale ale dezvoltării cercetărilor teoretice și experimentale din domeniul solidificării metalelor, subliniind rolul școlii acad. N. T. Gudțov în crearea teoriei moderne privitoare la mecanismul de solidificare a lingourilor și a pieselor turnate. Articolul prezintă în continuare rezultatele unor cercetări cu privire la solidificarea oțelului : studiul stadiului inițial de solidificare și a influenței sale asupra unor defecte de suprafață, studiul duratei totale de solidificare a pieselor turnate, studiul solidificării aliajelor, care cristalizează într-un interval larg de temperatură etc.

Profesorii N. G. Ghirșovici și I. A. Nehendzi în articolul *Solidificarea metalelor* aduc un material foarte bogat în legătură cu rezultatele analizei matematice și experimentale a procesului de solidificare a pieselor turnate din diferite metale și aliaje.

Se arată că toate formulele, foarte variate, folosite pentru determinarea duratei de solidificare a metalelor turnate în forme de nisip sau metalice, reprezintă, în esență, rezultatele simplificării uneia și aceleeași formule generale a lui Stephan și Schwartz.

În articolul *Studiul fenomenelor termice în formele metalice și influența lor asupra proceselor de solidificare*, prof. A. I. Veinik expune rezultatele cercetărilor matematice ale proceselor de solidificare de la suprafața formei și a miezului, prezentînd și date experimentale în legătură cu aceste procese. Se insistă, de asemenea, și asupra metodelor de studiere a procesului de solidificare.

Influența compoziției chimice a aliajului asupra cineticii de solidificare a pieselor turnate din aliaje binare pe bază de aluminiu, cupru și fier este expusă în articolul prof. B. B. Guliaev și O. N. Magnițkii.

În articolul *Cu privire la problema solidificării metalelor într-un interval de temperatură* A. A. Skvorțov expune rezultatele experimentale ale procesului de solidificare a metalelor în intervale de temperatură, pe baza integratorului hidraulic.

I. A. Șapranov, E. V. Petrova și S. A. Stepanov aduc contribuții noi în domeniul solidificării, proprietăților mecanice și al formării defectelor tipice în piesele turnate din fontă cu grafit nodular.

În articolul *Solidificarea pieselor turnate din aliaje neferoase sub presiune*, N. N. Belousov arată că presiunea exercită o influență importantă asupra cristalizării și proprietăților metalului. Se indică și căile de lărgire a domeniului folosirii presiunii în procesele de turnare.

În culegere sînt cuprinse rezultatele cercetării proceselor care au loc la solidificarea pieselor turnate în forme de nisip. Astfel, Prof. A. V. Lîkov, pe baza analizei matematice, tratează problema cineticii încălzirii corpurilor solide poroase (umede și cu transformări fizice și chimice), așa cum sînt formele de nisip. Se propune metode noi de dezvoltare a teoriei acestui proces.

O. V. Kolaceva aduce date noi cu privire la solidificarea pieselor turnate în forme-coji.

Date experimentale interesante privitoare la răcirea pieselor mari în forme de nisip și metodele de scurtare a ciclului lor de răcire sînt expuse de I. P. Egorenkov.

Deosebit de interesant este articolul prof. N. I. Chvorinov (R. Cehoslovacă), care aduce unele vederi noi asupra mecanismului de creștere a dendritelor, de formare a diferitelor tipuri de structuri, de dezvoltare a neomogenității chimice în lingourile de oțel și asupra condițiilor de solidificare în interval de temperatură.

L. S. Kameneţkaia, A. I. Duhin și V. E. Neimark în articolele lor arată influența impurităților, rolul centrelor de cristalizare, al gradului de subrăcire, în cazul cristalizării metalelor. Ei au arătat legătura dintre modificare, subrăcire și creșterea crustei în perioada inițială de solidificare.

Problemele generale ale cristalizării și solidificării pieselor turnate sînt prezentate în articolul lui K. N. Miliț în.

Într-o serie de articole sînt tratate problemele influenței condițiilor de solidificare asupra formării defectelor în piesele turnate, precum și asupra structurii și proprietăților metalului turnat.

Astfel G. V. Certkov evidențiază influența vitezei de solidificare a pieselor de fontă asupra structurii și rezistenței; O. D. Zigel, L. I. Morozenskii și I. I. Granat studiază factorii care determină formarea neomogenității neaxiale chimice și structurale la piesele și lingourile de oțel. Studiul solidificării și a formării neomogenității chimice în lingourile de oțel cu ajutorul indicatorilor radioactivi este prezentat în articolul lui V. M. Tageev și I. D. Smirnov.

În articolul lui L. M. Postnov și al prof. B. B. Guliaev *Studiul influenței solidificării metalului în timpul procesului de umplere a formei asupra calității* se analizează influența condițiilor de turnare asupra porozității și proprietăților mecanice ale pieselor turnate.

Solidificarea pieselor din fontă albă și alimentarea lor este tratată în articolul lui B. V. Rabinovici, iar solidificarea lingourilor din magneziu în articolul lui M. V. Cihrov.

În continuare, o serie de articole tratează problema formării unor defecte ca retasurile și crăpăturile în funcție de compoziție chimică (P. M. Korolikov), formarea sudurilor la rece în piesele masive (I. I. Medvedev), deformarea formei de nisip în timpul solidificării și răcirii pieselor de oțel (A. M. Dubrovski), precum și căile îmbunătățirii calității pieselor turnate în funcție de alegerea materialelor de formare (B. A. Arbuzov).

Se tratează și problemele solidificării pieselor în condiții de turnare sub vid și sub presiune.

★

Apariția culegerii *Solidificarea metalelor* arată că metalurgii sovietici au depus o muncă importantă în domeniul cercetărilor teoretice ale procesului de solidificare a pieselor turnate și că s-a acumulat un material experimental bogat, care permite, în unele cazuri, dirijarea procesului de solidificare.

Din materialul prezentat în culegere trebuie subliniate următoarele:

Cercetările vaste experimentale și teoretice ale proceselor de solidificare a diferitelor metale și aliaje în condiții reale prin folosirea diferitelor soluții tehnologice au confirmat pe deplin teoria cristalizării consecutive a metalelor, propusă și dezvoltată de școala acad. N. T. Gudțov.

Teoria lui Tamann a cristalizării în volum, care a dominat timp de peste 30 de ani în metalurgie, nu a fost confirmată direct de experiență. Acum nu mai există îndoială că premisele teoretice și experimentale ale lui G. Tamann au fost greșite. S-a constatat că legea de cristalizare a lui Tamann (viteza liniară de creștere și numărul centrelor de cristalizare în funcție de subrăcire) este reală numai în anumite condiții, ca o formulare simplificată a legii generale de cristalizare. În forma sa actuală, legea lui Tamann nu numai că nu poate explica fenomenele cristalizării ce au loc în lingouri și piese de oțel, fontă etc., dar a devenit o piedică în explicarea cristalizării și, în general, a dezvoltării proceselor tehnologice ale turnării (vezi articolele lui Chvorinov, Guliaev etc.).

Relația dintre dendrite și cristalite, adică grăunții primari, așa cum a fost expusă înainte, și anume că dendrita la sfîrșitul formării sale formează un cristalit, nu este reală (vezi articolul lui Chvorinov). În realitate, grăuntele primar, în general, nu corespunde cu nimic dendritelor și este chiar de altă ordine de mărime. Aceasta se referă mai ales la piesele turnate în forme de nisip.

De asemenea, a suferit mari schimbări în interpretare și problema structurii interne a dendritei. Părerea împărtășită de mulți, că din centrul de cristalizare crește un ax principal, este falsă (vezi articolele lui Chvorinov, Miliț în).

Din această culegere de articole se vede că s-au propus mai multe soluții analitice ale problemei cristalizării în interval de temperatură ; experiențele viitoare vor indica soluția justă.

Prin compararea diferitelor metode experimentale de studiu al solidificării metalelor și aliajelor, se vede că folosirea numai a unei metode nu este satisfăcătoare și că de aceea este necesar să se folosească în același timp mai multe metode.

Metoda folosirii atomilor marcați, metoda analogiei prin folosirea integratorilor hidraulici și a modelelor electrice, ocupă un loc din ce în ce mai important în studiul solidificării.

În culegerea de față este bine prezentat rolul subrăcirii în procesul de solidificare, în lumina ultimelor experiențe.

Se știe că solidificarea este procesul de bază în perioada căruia se formează structura primară (forma, dimensiunile și răspîndirea grăunților, grosimea și caracterul peliculei intercristaline, neomogenitatea structurală și chimică) și de care depinde compactitatea pieselor și lingourilor turnate (dezvoltarea retasurilor, porozității).

Avînd în vedere importanța mare a procesului de solidificare, se indică unele direcții de bază ale cercetărilor din acest domeniu : stabilirea metodei de determinare și studiul sistematic al proprietăților termofizice și mecanice ale metalelor în stare lichidă și solidă, la temperaturi apropiate de cele de cristalizare, stabilirea metodei de determinare și studiul sistematic al proprietăților materialelor de formare la temperaturi înalte, cercetarea experimentală complexă a procesului de solidificare prin folosirea mai multor metode etc.

În domeniul analizei matematice se desprinde necesitatea rezolvării problemei solidificării corpurilor de dimensiuni finite, solidificarea metalului în jet, solidificarea în interval de temperatură și găsirea unei soluții privind problema încălzirii formei cu luarea în considerație a acțiunii curentului gazos.

De remarcat că în diferite lucrări științifice și în manuale se dau adesea în acest domeniu noțiuni neverificate și îndoielnice. Popularizarea în literatură tehnică a unor ipoteze discutabile și încă neconfirmate de practică creează greutăți în calea dezvoltării proceselor optime de producere și turnare a metalelor și aliajelor.

Din acest motiv se recomandă culegerea de față, care este dedicată unui cerc larg de ingineri și tehnicieni, precum și cercetătorilor care lucrează în domeniul turnătoriei, metalurgiei feroase și neferoase și a metalurgiei fizice.

L. Sofroni

CHVORINOV N. I., *Кристаллизация и неоднородности стали* (*Cristalizarea și neomogenitatea oțelului*), Машгиз, Москва, 1958, 392 pag.

Cartea recenzată reprezintă traducerea în limba rusă a lucrării *Krystalisace a nestejnorodost oceli* apărută în R. Cehoslovacă în 1954, în editura Academiei de Științe.

Lucrarea conține rezultatele cercetărilor de mulți ani în domeniul cristalizării și neomogenității oțelului efectuate de N. I. Chvorinov la uzinele Lenin din Pilzen și la uzinele metalurgice din Kladno.

Autorul prezintă o sinteză asupra teoriei cristalizării oțelului, trasează diferența dintre dendrite și cristalitele primare, dezvoltă teoria licuației și a neomogenității lingourilor de oțel și a pieselor turnate.

Din lectura cărţii rezultă că autorul îşi argumentează ipotezele şi părerile sale, bazîndu-se pe un material experimental extrem de mare obţinut prin cercetări în uzine şi laboratoare, şi folosind metode de cercetare diferite şi complexe.

Multe din fotografiile macrostructurii oţelului sînt unice ; de asemenea multe din metodele de cercetare folosite sînt originale. Toate acestea măresc şi mai mult valoarea lucrării recenzate.

Cartea cuprinde patru capitole.

Capitolul I, „Solidificarea oţelului în forme din amestec de formare şi forme metalice", cuprinde concluziile teoretice de bază ale solidificării oţelului şi aplicarea lor pentru cazul solidificării în forme din amestec de nisip şi forme metalice ; se compară rezultatele teoretice cu cele experimentale şi cu condiţiile reale de solidificare a oţelului în forme.

De asemenea, se arată influenţa supraîncălzirii oţelului şi a intervalului dintre metalul în curs de solidificare şi formă asupra solidificării.

Autorul revizuieşte radical cunoscuta teorie a lui Tamann, precum şi alte teorii, completînd şi confirmînd ipotezele emise de K. D. Cernov şi Şcoala metalurgilor ruşi din secolul trecut.

În capitolul II, „Cristalizarea oţelului", se arată diferenţa dintre dendrite şi cristalitele primare, structura dendritelor şi mecanismul lor de creştere din centrul de cristalizare la suprafaţa lingoului, creşterea zonelor dendritelor columnare în lăţime, variaţia dispersităţii structurii dendritice, zona structurală internă a lingourilor şi pieselor turnate, precum şi analiza procesului de dezvoltare a centrelor libere de cristalizare şi teoria apariţiei lor.

În acest capitol sînt prezentate o serie de macrostructuri extrem de interesante (unice în literatura mondială), care confirmă pe deplin rezultatele expuse.

Capitolul III, „Neomogenitatea oţelului turnat", studiază segregarea incluziunilor în procesul de cristalizare, formele, clasificarea şi dependenţa licuaţiei de caracterul structurii dendritice, precum şi analiza formării diferitelor tipuri de licuaţii.

În capitolul IV, se prezintă proprietăţile oţelului turnat şi forjat, influenţa suflurilor, licuaţiei şi a secţiunii lingoului şi pieselor turnate.

Cartea lui N. I. Chvorinov este extrem de preţioasă specialiştilor din metalurgia oţelului, metalurgia fizică şi turnătorie. Lucrarea reprezintă un stimulent puternic pentru specialiştii din uzină în vederea folosirii mai repezi în metalurgie şi turnătorie a rezultatelor cercetărilor, expuse foarte clar şi metodic.

L. Sofroni şi C. Cosneanu

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ. ТРУДЫ VI ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ (*Teoria şi practica protecţiei contra coroziunii construcţiilor subterane. Lucrările celei de-a şasea consfătuiri unionale pentru coroziunea şi protecţia metalelor*). Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1958, 273 pag., 164 fig.

Unul din cazurile speciale ale coroziunii, cu o foarte largă răspîndire în ţările puternic industriale şi mai ales în cele cu bogate resurse petrolifere şi de gaze naturale, îl constituie coroziunea construcţiilor metalice subterane, în special a conductelor pentru transportul produselor petrolifere şi al gazelor naturale.

Printre ţările care au acordat o deosebită atenţie problemelor de coroziune a construcţiilor metalice subterane este şi Uniunea Sovietică. În scopul de a se coordona lucrările de

cercetare şi cele de elaborare a unor mijloace de protecţie cît mai efective, s-a organizat de către Comisia pentru problemele coroziunii şi protecţiei metalelor a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., o consfătuire unională special dedicată acestor probleme. Consfătuirea a avut loc între 8—10 mai 1956 iar lucrările, în număr de 21, şi o rezoluţie a consfătuirii sînt publicate în culegerea pe care o prezentăm.

Lucrările, după caracterul problemelor tratate, pot fi grupate în şase părţi:

I. Lucrări consacrate teoriei coroziunii subterane a metalelor dintre care cea mai importantă este:

Teoria coroziunii subterane a metalelor de prof. N. D. Tomaşov.

Prof. N. D. Tomaşov pe lîngă faptul că este redactorul principal al acestei valoroase culegeri de lucrări, are deosebitul merit de a fi prezentat o originală lucrare de sinteză a celor mai noi date din domeniul teoriei coroziunii subterane a metalelor.

În această lucrare sînt tratate la un înalt nivel teoretico-ştiinţific următoarele probleme:

a) Solul ca electrolit corosiv: solul constituie un sistem coloid de o eterogenă capilaro-porozitate care posedă o conductibilitate ionică. Ca atare procesele coroziunii metalelor în pămînt pot fi cel mai adesea argumentate şi tratate pe bazele teoriei electrochimice a coroziunii; bineînţeles, cu particularităţile determinate, în primul rînd, de însuşirile caracteristice solului ca electrolit corosiv.

b) Procesele de coroziune anodică; în solurile umede procesele coroziunii anodice a fierului se desfăşoară după cel caracteristic ce decurge în soluţiile de electroliţi, adică fără o frînare vizibilă. Numai în cazul solurilor uscate şi foarte permeabile procesul anodic este asemănător cu comportarea fierului la coroziunea atmosferică, adică are o frînare importantă datorită pasivizării şi lipsei umidităţii pentru hidratarea ionilor.

c) Procesele catodice: principalul proces catodic în soluri îl constituie ionizarea oxigenului pe suprafaţa ce se corodează. Numai în solurile foarte acide este posibilă, în acelaşi timp, desfăşurarea procesului catodic cu depolarizare cu hidrogen.

d) Caracterul controlului coroziunii subterane.

e) Trăsăturile principale ale activităţii micro- şi macropilelor în cazul coroziunii subterane.

f) Coroziunea datorită bacteriilor anaerobe.

II. Lucrări consacrate teoriei, calculului şi folosirii practice a protecţiei catodice şi a protectorilor pentru construcţiile subterane.

Dintre aceste lucrări citäm:

1. *Calculul protectorilor şi a protecţiei catodice a construcţiilor subterane şi a cablurilor blindate* de A. F. Lunev şi I. M. Erşov.

2. *Instalaţiile de protecţie catodică a construcţiilor magistrale* de V. G. Kotik.

III. Lucrări privind proprietăţile mijloacelor de protecţie precum şi elaborarea tehnologiei de fabricare şi folosire a acestora, pentru construcţiile metalice subterane.

Se remarcă dintre aceste lucrări următoarele:

1. *Acoperirile pentru protecţia conductelor de coroziunea solului* de M. D. Djafarov.

2. *Acoperirile protectoare ale construcţiilor subterane din transportul feroviar* de V. S. Artamonov.

IV. Lucrări consacrate luptei contra coroziunii provocate de curenţii vagabonzi.

V. Lucrări asupra metodelor de determinare a agresivităţii solurilor.

VI. Lucrări asupra cazurilor practice de coroziune şi protecţie a construcţiilor subterane, dintre care se remarcă:

1. *Coroziunea şi protecţia tubingurilor de fontă din construcţia metropolitanelor* de S. O. Vedenkin şi V. S. Artamonov.

2. *Problemele protecției contra coroziunii a conductelor magistrale petrolifere în U.R.S.S. între anii 1956—1960* de S. S. Popov.

În încheierea culegerii sînt date hotărîrile Consfătuirii Unionale cu privire la organizarea și îndrumarea activității practice și de cercetare în domeniul coroziunii și protecției construcțiilor metalice subterane. La tratarea problemelor din cele 21 de lucrări autorii au folosit un bogat material grafic și ilustrativ.

Cartea prezintă, în afara interesului teoretico-științific pentru cunoașterea fenomenelor de coroziune subterană, și un substanțial ajutor practic pentru cei interesați în rezolvarea problemelor dificile, legate de construirea și exploatarea construcțiilor subterane, cel mai adesea a conductelor de țiței și gaze.

ТРУДЫ ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО БОРЬБЕ С МОРСКОЙ КОРРОЗИЕЙ МЕТАЛЛОВ (*Lucrările Conferinței Unionale pentru lupta împotriva coroziunii marine a metalelor*). Azerneftneșr Baku, 1958, 520 pag, 194 fig.

În perioada 22—26 octombrie 1956 s-a ținut la Baku o conferință pentru lămurirea unora dintre variatele probleme pe care le pune coroziunea marină. Conferința a fost organizată de către Comisia pentru problemele coroziunii și protecției metalelor a Academiei de Științe a U.R.S.S. și de către Ministerul Industriei Petrolului din Azerbaidjan. Au fost prezentate un număr mare de comunicări de către cercetători reprezentînd Institutul de fizică al Academiei de Științe, diferite institute de cercetări și proiectări în domeniul petrolifer, Institutul de metale feroase din Moscova, Academia de Științe din Letonia etc. Volumul prezentat cuprinde o culegere a acestor materiale alese și îngrijite de către prof. N. D. Tomașov și de către prof. V. F. Negreev.

Fără a fi fost inițial grupat pe diferite probleme, la ordonarea materialului se pot observa cîteva domenii mai importante care au fost dezbătute.

Astfel, în domeniul teoriei coroziunii metalelor, în condiții maritime, se remarcă în mod cu totul deosebit lucrarea lui N. D. Tomașov, *Principiile științei contemporane asupra coroziunii metalelor în apa mării*, sinteză cu un caracter original a celor mai noi date în acest domeniu, lucrarea lui I. L. Rozenfeld și K. A. Jigalova, *Mecanismul coroziunii metalelor la umectarea periodică cu electrolit* (problema a fost mult timp neglijată sau explicată pe baza acelorași factori ca și coroziunea electrochimică a metalului cufundat în soluție, fără a se ține seama de specificitatea fenomenului de umectare), comunicarea lui V. F. Negreev și I. A. Iskenderov, *Coroziunea construcțiilor de oțel la instalațiile petrolifere marine și protecția lor.*

Multe comunicări se ocupă de probleme de protecție, împotriva coroziunii marine, prin folosirea diferitelor metode ca: acoperiri de zinc (A. P. Buzdakov), de bitum (A. G. Hanlarova și colab.), de cauciuc (S. K. Kurbanov) de lacuri pe bază de mase plastice (R. G. Gadjieva, L. N. Zemskova), precum și de studierea proprietăților acestor pelicule (I. A. Mamedov).

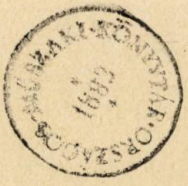
Cîteva lucrări tratează despre protecția catodică ca una dintre cele mai moderne posibilități de combatere a coroziunii unor suprafețe metalice întinse; astfel remarcăm *Protecția catodică împotriva coroziunii construcțiilor industriale marine* (A. A. Farhadov și B. A. Zamanov), *Protecția împotriva coroziunii a conductelor magistrale* (P. D. Doroșenko și colab.), *Problemele generale ale protecției electrochimice* (M. S. Trifel și colab.), *Protecția conductelor marine împotriva coroziunii* (S. A. Mehmandarov și M. S. Trifel).

Un loc important a fost rezervat problemelor protecției prin anozi solubili de magneziu, aliaje pe bază de aluminiu sau calciu (A. L. Seifer, A. F. Jurahovski, G. G. Koșelev, I. I. Bigorad).

În aceste materiale ale conferinței sînt lucrări referitoare la cele două cazuri mai importante de coroziune marină : coroziunea utilajului petrolifer maritim (o parte din titluri s-au arătat mai sus) și coroziunea corpurilor vapoarelor, domeniu în care citățm lucrările lui E. V. Iskra sau I. I. Bigorad și A. I. Kipnis. Două din lucrările conferinței se referă la condițiile speciale ale mării Caspice : *Coroziunea oțelului în condițiile mării Caspice* (T. M. Sanina și G. G. Gadjieva) și *Problemele coroziunii betonului și armăturilor în apa mării Caspice* (G. G. Sahtahtinskaia).

Culegerea de lucrări prezentată este redactată la un înalt nivel științific, prezentînd cele mai noi date în acest domeniu, precum și un mare număr de rezultate teoretice obținute de autori. Culegerea este folositoare însă și prin marele număr de date experimentale și de interes practic, necesare în special celor care se ocupă cu protecția împotriva coroziunii apei de mare.

I. Cornea și St. Zămîrcă



Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, nr. 1 (6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.

Bucureşti, Calea Victoriei, nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

507

Lei 6.—

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL IV
1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL IV

1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil;* GH. VANCI ; O. BOLGIU ; TR. DUMITRESCU ; ȘT. MANTEA; I. CORNEA ; L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul IV, nr. 3 1959

SUMAR

Pag.

Cincisprezece ani de cercetări metalurgice 279

I. N. PLAXIN şi R. Ş. ŞAFEEV, Asupra legăturii dintre neomogenitatea proprietăţilor superficiale şi repartiţia xantaţilor pe suprafaţa mineralelor sulfuroase 283

METALURGIE FIZICĂ

B. ROTENSTEIN şi N. DRĂGAN, Contribuţii la studiul recristalizării austenitei în oţelul supraîncălzit 295

MARIUS PROTOPOPESCU, DOLPHI DRIMER şi EMERIC FOKT, Caracteristici semiconductoare la aliajele cadmiu-stibiu 311

METALURGIE EXTRACTIVĂ

AL. LUPU şi L. GRIGORIU, Studiul peletizării concentratelor plumboase . . 337

METALURGIA PULBERILOR

GEORGETA DAN şi AURELIA PROTOPOPESCU, Folosirea rezistivităţii electrice ca măsură a gradului de sinterizare 353

A. CĂLUŞARU şi I. ATANASIU, Mecanismul cuantic de formare a pulberilor metalice prin electroliza la densităţi ridicate de curent 365

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

R. FISCHGOLD şi I. DRĂGAN, Contribuţii la studiul deformării bimetalelor prin laminare la cald 377

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

OVIDIU BOLGIU, AURELIA DUMITRESCU şi SIGNE FRUCHTER, Observaţii asupra serpentinelor din sudul Banatului şi asupra posibilităţilor de valorificare a lor 391

AL. BRANISKI, Betoane refractare cu ciment aluminos de bariu ca liant . . 413

DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE 441

INFORMAŢII 463

RECENZII 467

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome IV, nº 3 1959

SOMMAIRE

Page

15 années de recherches de métallurgie 279

I. N. PLAXINE et R. S. CHAFÉEV, De la relation entre la non-homogénéité des propriétés superficielles et la répartition des xanthates à la surface des minéraux sulfureux 283

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

B. ROTENSTEIN et N. DRĂGAN, Contribution à l'étude de la recristallisation de l'austénite dans l'acier surchauffé 295

MARIUS PROTOPOPESCU, DOLPHI DRIMER et EMERIC FOKT, Caractéristiques de semi-conducteurs des alliages cadmium-antimoine 311

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

AL. LUPU et L. GRIGORIU, Etude de la pelletisation des concentrés plombeux 337

MÉTALLURGIE DES POUDRES

GEORGETA DAN et AURELIA PROTOPOPESCU, La résistivité électrique en tant que mesure du degré de frittage 353

A. CĂLUŞARU et I. ATANASIU, Mécanisme quantique de la formation des poudres métalliques par électrolyse, à des densités de courant élevées . . 365

TRAVAIL DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

R. FISCHGOLD et I. DRĂGAN, Contribution à l'étude de la déformation des bimétaux par laminage à chaud 377

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

OVIDIU BOLGIU, AURELIA DUMITRESCU et SIGNE FRUCHTER, Remarques sur les serpentines du Banat du Sud et les possibilités de leur mise en valeur 391

AL. BRANISKI, Bétons réfractaires à ciment alumineux de baryum comme liant 413

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES ACTUELS DE MÉTALLURGIE . . . 441

INFORMATIONS 463

COMPTES RENDUS 467

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том IV, № 3 1959

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

15 лет научных исследований в области металлургии 279

И. Н. ПЛАКСИН и Р. С. ШАФЕЕВ, О взаимосвязи неоднородности поверхностных свойств с распределением ксантогената по поверхности сульфидных минералов 283

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Б. РОТЕНШТЕЙН и Н. ДРЭГАН, О перекристаллизации аустенита перегретой стали 295

МАРИУС ПРОТОПОПЕСКУ, ДОЛФИ ДРИМЕР и ЭМЕРИК ФОКТ, Полупроводниковые свойства сплавов кадмий-сурьма 311

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ЛУПУ и Л. ГРИГОРИУ, Исследование грануляции свинцовых концентратов 337

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ЖОРЖЕТА ДАН и АУРЕЛИЯ ПРОТОПОПЕСКУ, Удельное электросопротивление как мера степени спекания 353

А. КЭЛУШАРУ и И. АТАНАСИУ, Квантовый механизм образования порошковых металлов в процессе электролиза при повышенных плотностях тока 365

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПОСРЕДСТВОМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Р. ФИШГОЛЬД и И. ДРЭГАН, К исследованию деформации биметаллов при горячей прокатке 377

МИНЕРАЛЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ОВИДИУ БОЛДЖИУ, АУРЕЛИЯ ДУМИТРЕСКУ и СИГНЕ ФРУХТЕР, О серпентинах южного Баната и возможностях их использования . 391

А. БРАНИСКИЙ, Огнеупорные бетоны с глиноземисто-бариевым цементом в качестве вяжущего 413

ДИСКУССИИ И НОВОЕ В МЕТАЛЛУРГИИ 441

ИНФОРМАЦИИ 463

РЕЦЕНЗИИ 467

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CINCISPREZECE ANI DE CERCETĂRI METALURGICE

Anul acesta poporul romîn sărbătoreşte împlinirea a 15 ani de la eliberarea sa de sub jugul fascist, 15 ani de prefaceri revoluţionare în structura economică, politică şi socială a ţării noastre şi tot atîţia de victorii neîntrerupte în construirea socialismului.

Nenumărate sînt domeniile care au cunoscut în anii de democraţie populară o dezvoltare uriaşă. Printre acestea la loc de frunte se află industria metalurgică, ramură principală a industriei grele, pivotul construcţiei de maşini. Datorită grijii deosebite şi permanente pe care i-au acordat-o şi i-o acordă Partidul şi Guvernul, astăzi, după 15 ani de viaţă nouă, putem să ne mîndrim cu realizările obţinute de către toţi cei ce muncesc în acest domeniu — muncitori, tehnicieni, ingineri, oameni de ştiinţă.

Dacă în anul 1944 ne situam printre cele mai înapoiate ţări din punctul de vedere al consumului de metal pe cap de locuitor, astăzi ne apropiem rapid de consumurile medii mondiale. De unde pînă în 1944, marea majoritate a maşinilor proveneau din import, astăzi putem acoperi aproape integral nevoile interne ale economiei naţionale cu utilaje produse în ţară. Mai mult, calităţile maşinilor şi instalaţiilor industriale fabricate în R.P.R. sînt apreciate astăzi în multe ţări ale lumii, printre care se numără R.P. Chineză, India, Indonezia, R.P.D. Coreeană, Republica Arabă Unită etc.

Paralel cu dezvoltarea industriei metalurgice şi a ramurilor anexe, a avut loc desfăşurarea unei activităţi deosebite pe tărîm ştiinţific, activitate care a contribuit din plin la obţinerea unor realizări importante în aceste domenii. Pînă acum 15 ani, puţinele lucrări ştiinţifice specifice metalurgiei proveneau mai ales din laboratorul de metalurgie al Şcolii politehnice din Bucureşti. Specialişti metalurgi — şi mai ales cercetători ştiinţifici — erau foarte puţini.

Prin înfiinţarea Academiei Republicii Populare Romîne, s-au pus bazele unei activităţi ştiinţifice intense şi coordonate, organizate atît în cadrul acestui înalt for de cultură, cît şi în acela al diferitelor sectoare industriale precum şi în învăţămîntul superior. Alături de Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., care studiază problemele

fundamentale ale metalurgiei fizice şi extractive şi ale tehnicilor conexe, un aport preţios, prin volumul crescînd al lucrărilor de cercetare cu caracter de utilitate practică imediată, îl aduc şi alte institute de cercetări. Printre acestea se numără : ICEM, care se ocupă de problemele siderurgiei, ICECHIM — studiază unele probleme ale metalurgiei metalelor neferoase, ICEMIN — rezolvă probleme de preparare a minereurilor etc.

Probleme metalurgice cu un caracter mai restrîns se studiază astăzi şi la alte centre, ca de exemplu la Institutul politehnic din Cluj, la baza Academiei din Timişoara.

Printre realizările de seamă ale regimului de democraţie populară în domeniul industriei metalurgice, trebuie menţionată în mod special înfiinţarea unei Facultăţi de metalurgie în cadrul Institutului politehnic din Bucureşti prin reorganizarea fostelor Facultăţi de mine şi metalurgie ale Şcolilor politehnice din Bucureşti şi Timişoara, fapt care a permis asigurarea industriei metalurgice, în plină dezvoltare, cu cadrele de ingineri de specialitate.

Astăzi, cînd aniversăm 15 ani de la eliberarea patriei noastre de sub jugul fascist, un număr important de cadre cu o pregătire ştiinţifică superioară — academicieni şi profesori universitari, doctori şi candidaţi în ştiinţe, precum şi o serie de specialişti din industrie, asigură îndeplinirea planurilor de cercetare din domeniul metalurgiei la un înalt nivel teoretic. Acestora li se adaugă un număr considerabil de tineri cercetători, proveniţi dintre elementele cele mai bine pregătite, atît din învăţămîntul superior cît şi din întreprinderile industriale.

Marea majoritate a cercetărilor efectuate în ultimii 15 ani se caracterizează mai ales prin aplicabilitatea lor imediată în practică. Astfel, studiile efectuate în domeniul preparării minereurilor, au contribuit la punerea în valoare a unor zăcăminte metalifere, nemetalifere şi de cărbuni. De asemenea, diferite lucrări efectuate în domeniile brichetării, semicarbonizării şi coxificării cărbunilor au permis realizări importante în aceste domenii.

În metalurgia extractivă a metalelor neferoase s-au pus la punct procedee moderne pentru extragerea metalelor grele şi uşoare, precum şi a metalelor preţioase şi rare din minereurile indigene. A sporit considerabil sortimentele de fonte şi de oţeluri produse în ţară, ceea ce a creat condiţii tot mai bune pentru dezvoltarea industriei constructoare de maşini. Ţara noastră produce azi oţeluri de înaltă calitate, ca de exemplu oţelurile pentru rulmenţi şi pentru arcuri, oţeluri de construcţii slab şi puternic aliate etc. S-a pus la punct tehnologia de laminare pentru numeroase profile, care altădată se produceau numai sporadic sau chiar de loc, s-au îmbunătăţit în mod apreciabil procedeele de turnare şi de tratare termică a fontelor şi oţelurilor. Au fost create noi ramuri industriale în ţara noastră (construcţia de maşini-unelte şi de automobile, de tractoare şi maşini agricole etc.).

Pe lîngă latura directă aplicativă, trebuie subliniat şi faptul că multe din cercetările efectuate în anii de democraţie populară prezintă un pronunţat caracter ştiinţific legat direct de aspectele fundamentale ale unor probleme esenţiale în procesul de elaborare sau prelucrare a metalelor şi aduc o contribuţie la dezvoltarea metalurgiei şi a ştiinţei metalurgice. Printre

acestea se situează, în primul rînd, lucrările efectuate la Centrul de cercetări metalurgice şi la Institutul politehnic din Bucureşti în cursul anilor 1950—1958, asupra puterii desulfurante şi constituţiei zgurilor de furnal înalt, în stare lichidă. Alte cercetări au privit cinetica procesului de flotaţie, studiul transformărilor izoterme ale unora dintre oţelurile produse în ţară, schimbările volumetrice ce au loc în cursul solidificării şi răcirii fontelor cu grafit nodular, punerea în evidenţă a unor compuşi intermetalici cu proprietăţi semiconductoare etc.

Valoarea cercetărilor întreprinse în acest răstimp în sectorul metalurgiei şi al domeniilor conexe se reflectă de altfel şi în interesul cu care au fost primite de către specialiştii din străinătate.

Grija deosebită pe care Partidul şi Guvernul o acordă dezvoltării ştiinţei se reflectă şi în faptul că pentru prima oară în ţara noastră a apărut în anul 1948 o revistă cu preocupări tehnice în domeniul metalurgiei şi anume revista editată de ASIT „Metalurgia şi construcţia de maşini". Începînd din anul 1950, Academia R.P.R. editează publicaţia „Studii şi cercetări de mecanică şi metalurgie"; din 1956 apare de patru ori pe an revista „Studii şi cercetări de metalurgie" în paralel cu revista semestrială „Revue Roumaine de Metalurgie". Aceasta din urmă publică, în limbi străine, cele mai valoroase lucrări tipărite în limba romînă. În plus „Analele Romîno-Sovietice — seria metalurgie", publicaţie trimestrială a Institutului de studii romîno-sovietic, difuzează atît traducerile din literatura de specialitate sovietică, cît şi lucrări ale cercetătorilor romîni inspirate din izvoare sovietice.

Marile progrese realizate în siderurgia şi în metalurgia metalelor neferoase din R.P.R. sînt indestructibil legate de masivele livrări de utilaje industriale şi de laborator de către U.R.S.S., de documentaţia primită şi de consultaţiile date de tehnicieni şi oameni de ştiinţă sovietici.

Ajutorul pe care ţara noastră l-a primit din partea U.R.S.S. în dezvoltarea atît a industriei cît şi a cercetărilor în domeniul metalurgiei a deschis largi perspective pentru obţinerea de noi realizări în această ramură a economiei naţionale.

Numeroase consfătuiri organizate în ultimii ani pe diferitele ramuri ale metalurgiei, precum şi nivelul ştiinţific din ce în ce mai ridicat al comunicărilor prezentate, arată că în ţara noastră există create toate premisele pentru ca *ştiinţa metalelor* să progreseze cu paşi rapizi, atît în direcţia cercetărilor fundamentale, cît şi în aceea a dezvoltării lor aplicative.

Plenara din 26—28 noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R. a adoptat o serie întreagă de măsuri importante privind dezvoltarea în anul 1959 a industriei grele, deci şi a celei siderurgice. Sporirea continuă a gradului de tehnicitate a producţiei noastre metalurgice, îmbunătăţirea continuă a calităţii produselor şi reducerea preţului de cost pun în faţa tuturor lucrătorilor din această ramură sarcini din ce în ce mai complexe.

La cea de-a 15-a aniversare a eliberării patriei noastre, colectivele de cercetători se angajează să răspundă grijii permanente, pe care regimul de democraţie populară, Partidul Muncitoresc Romîn o poartă cercetărilor ştiinţifice şi tehnice, cu noi realizări în muncă, să contribuie astfel la dezvoltarea mai departe a economiei naţionale.

ASUPRA LEGĂTURII DINTRE NEOMOGENITATEA PROPRIETĂȚILOR SUPERFICIALE ȘI REPARTIȚIA XANTAȚILOR PE SUPRAFAȚA MINERALELOR SULFUROASE *)

DE

I. N. PLAXIN și R. Ș. ȘAFEEV

În prezent flotația este principala metodă de concentrare a minereurilor. Ea constă dintr-un complex de procese fizico-chimice, dintre care unele nu sînt încă suficient studiate.

Unul dintre aceste procese este interacțiunea dintre xantați și suprafața mineralelor sulfuroase urmată de repartiția lor pe această suprafață, în turbureala de flotație. Dimensiunea mică a particulelor de minerale din turbureală (40—150 μ), deosebirea dintre ele în ceea ce privește compoziția și structura, oxidarea rapidă a sulfurilor pe de o parte, nestabilitatea xantaților în mediu apos și neconstanța compoziției ionice a turburelii pe de altă parte, au complicat în mare măsură cercetarea interacțiunii și repartiției xantaților pe suprafața mineralelor sulfuroase.

Interacțiunea xantaților cu suprafața mineralelor sulfuroase a stat mult timp și se găsește și astăzi în centrul atenției multor cercetători. Astfel, de exemplu, a fost lămurită necesitatea oxidării parțiale a mineralelor sulfuroase pentru fixarea xantaților pe aceste minerale [1], au fost dezvoltate noțiunile cu privire la forma sulfură-sulfat a combinațiilor superficiale ale sulfurilor [2], s-a stabilit necesitatea unei acoperiri generale extrem de mici cu xantați a sulfurilor pentru a se asigura hidrofobia suprafeței lor [3], s-au descoperit diversele forme de stabilitate ale fixării xantaților pe suprafața mineralului [4], s-a remarcat formarea dixantogenurii în turbureală la flotarea multor minerale sulfuroase [5] și o serie de alte particularități interesante în domeniul teoriei și practicii flotației.

---

*) Articolul a fost trimis revistei la 5.III.1959 de către prof. Igor Nicolaevici Plaxin, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S. șeful secției de preparare a substanțelor minerale utile a Institutului de mine al Academiei de Științe U.R.S.S.

Cu toate acestea, mult timp neomogenitatea superficială a mineralelor a fost apreciată indirect pe baza rezultatelor măsurărilor făcute prin metode tangenţiale, ca de pildă măsurarea histerezis-ului unghiului marginal de udare, determinarea căldurii de adsorbţie, măsurarea timpului de adeziune a bulei de aer la suprafaţa mineralului, cercetări cu ajutorul razelor Roentgen şi altele.

Marea dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii din ultimii ani a permis o cercetare mai cuprinzătoare a neomogenităţii proprietăţilor superficiale ale mineralelor sulfuroase prin măsurători directe. Pe baza rezultatelor cercetărilor electronografice s-au putut lămuri compoziţia şi structura peliculelor extrem de fine ale compuşilor superficiali ai mineralelor [6]; prin dezvoltarea lucrărilor de cercetare a spectrelor de absorbţie infraroşii s-au stabilit cîteva particularităţi ale formei sub care reactivii se fixează pe suprafaţa particulelor de minerale [7]; dezvoltarea tehnicii nucleare a dus la apariţia în practica cercetării experimentale a reactivilor de flotaţie cu izotopi radioactivi, care prin proprietăţile lor chimice aproape că nu se deosebesc de izotopii stabili corespunzători şi care permit observarea cu exactitate mai mare a repartiţiei reactivilor pe minerale, în timpul flotaţiei.

Pentru a studia caracterul repartiţiei xantaţilor fixaţi stabil, Institutul de mine de pe lîngă Academia de Ştiinţe din U.R.S.S. a aplicat metoda analizei microradiografice. Metoda radiografiei a fost descoperită de Henri Becquerel la 24 februarie 1896 cu ocazia studierii luminescenţei mineralelor de uraniu după iradiere cu lumină solară. Dezvoltîndu-se treptat, în decursul multor ani, această metodă a fost aplicată pentru descoperirea elementelor radioactive naturale din compoziţia mineralelor, pentru studierea repartiţiei diverşilor reactivi cu izotopi radioactivi pe suprafaţa secţiunilor lustruite ale metalelor şi mineralelor [8], [9], [10].

Pentru cercetarea caracterului acoperirii cu reactivi a particulelor minerale s-au aplicat 2 metode deosebite de analiză microradiografică: metoda de contact şi metoda urmelor [11]. În metoda microradiografiei de contact particulele minerale intră în contact direct cu suprafaţa emulsiei fotografice. La această metodă se preferă folosirea particulelor minerale cu clivaj bun (galena, pirita etc.), care prin măcinare formează suprafeţe marginale bine conturate.

Înainte de radiografiere, particulele minerale se spală pentru îndepărtarea reactivului fixat nestabil, se usucă la temperatura camerei în curent de aer şi se presară uniform pe o masă plastică. În acest scop se poate folosi plastilina. Apoi proba cu minerale se presează cu presa mineralogică plan-paralelă, formîndu-se o suprafaţă plană. Proba din plastilină şi particule minerale obţinută după presare se suprapune pe suprafaţa emulsiei fotografice şi se ţine un timp determinat de expunere în camera obscură [12].

Timpul de expunere se determină cu ajutorul formulei care are în vedere înregistrarea obligatorie a acoperirii, într-un singur strat, cu xantat a suprafeţei particulelor minerale

$$T = 4{,}52 \times 10^4 \frac{d}{M.C.K.},$$

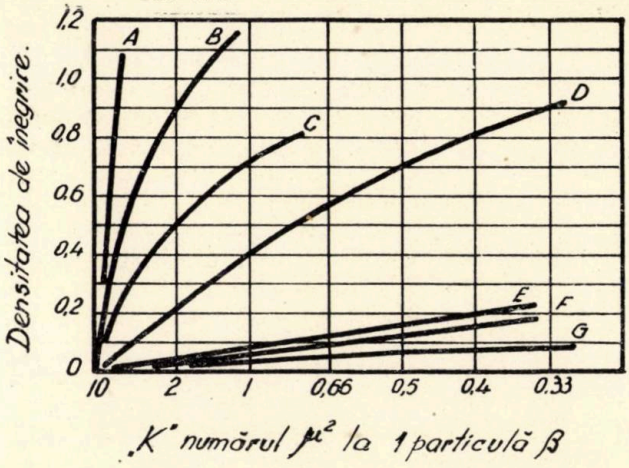


Fig. 1. — Relația dintre gradul de înnegrire a diverselor tipuri de emulsii și cantitatea de particule ce cad pe suprafață.

Sursa: particule β P^{32}. *Developare:* 3 minute în revelator D—19 la 20°. *Emulsia:* Eeastman-Kodak: *A* — peliculă roentgen fără ecran; *B* — placă de tip I — 0; *C* — peliculă ortocromatică; *D* — placă diapozitivă; *E* — Placă de tip V — 0; *F* — de tip nuclear NTA; *G* — de tip nuclear alfa cu granule mici.

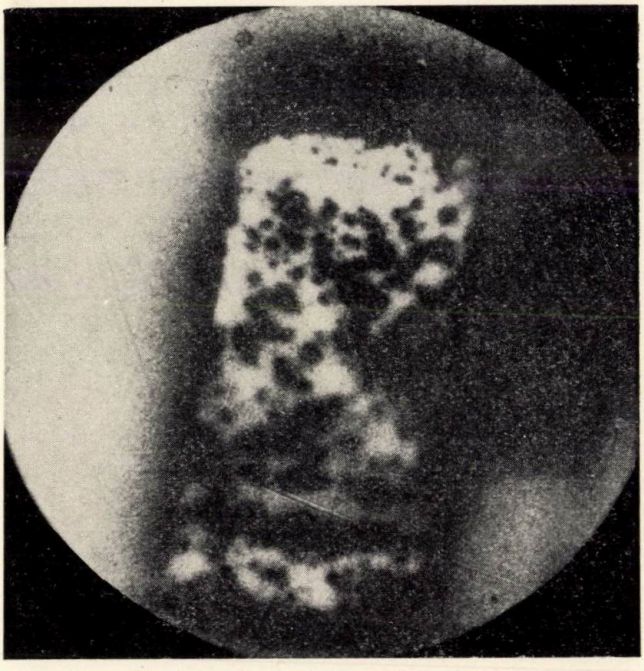


Fig. 2. — Radiograma particulelor de galenă tratată cu xantat butilic de potasiu cu izotopul radioactiv S^{35} (× 230).

unde

T = durata de expunere, ore,
M = greutatea moleculară,
d = suprafața moleculei, Å^2,
C = radioactivitatea specifică, mCu/g,
K = suprafața emulsiei corespunzătoare la 1 particulă β pentru obținerea unei intensități de înnegrire dorite, μ^2.

De pildă dacă luăm xantatul butilic de potasiu cu radioactivitatea specifică 300 mCu/g, greutatea moleculară 200, suprafața moleculei xantatului 36 Å^2, considerînd la 1 particulă β, 10 μ^2 emulsie, vom obține o durată de expunere egală cu

$$T = 4{,}52 \times 10^4 \frac{36}{20 \times 300 \times 10} = 2{,}7 \text{ ore.}$$

Timpul de expunere (2,7 ore) este necesar să fie mărit cu 20—40% deoarece o parte din iradiația radioactivă este absorbită de particulele minerale.

Valoarea K se alege fie pe cale grafică după curbele de înnegrire a emulsiei în funcție de cantitatea de particule β ce cad pe unitatea de suprafață a emulsiei, date în figura 1 [13], fie prin stabilire în mod experimental, prin radiografierea acoperirilor într-un singur strat a suprafețelor plane [14].

Prin cercetări radiografice ale suprafețelor particulelor minerale s-a stabilit caracterul neuniform, în formă de pete, a repartiției xantatului fixat stabil pe suprafața particulelor. Zonele de fixarea xantatului au o amplasare foarte variată pe suprafață, avînd contururi și dimensiuni diferite. Figura 2 reprezintă o radiogramă tipică a repartiției în pete a xantatului, cu izotopul radioactiv S^{35}, pe suprafața unei particule de galenă. Concentrația soluției de xantat a fost de 10 mg/l.

În afară de distribuția extrem de variată a zonelor de fixare a xantatului, s-a mai observat tendința concentrării sale în porțiunile mai puțin accesibile ale suprafeței particulelor minerale.

Microfotometrarea gradului de înnegrire a radiogramelor, corespunzînd direcției transversale pe unghiurile intrînde ale suprafeței galenei, arată devieri de diverse grade, în sensul unei majorări față de curba exponențială teoretică inițială ceea ce denotă o creștere a concentrării xantatului în unghiurile intrînde ale feței mineralului (fig. 3).

Pentru cercetarea repartiției xantatului între particulele minerale din turbureala de flotație s-a aplicat metoda radiografiei urmelor. La această metodă particulele din turbureală sînt deșlamate, spălate, uscate, iar apoi sînt presărate uniform, în strat, pe suprafața emulsiei topită la abur. Sub acțiunea greutății lor, particulele mineralelor pătrund în emulsia înmuiată care după întărire se ține în camera obscură, pentru expunere. După expunere, placa fotografică cu minerale se developează, se fixează, se spală, se usucă și apoi se studiază sub microscop în lumină reflectată sau prin transparență. Radioactivitatea xantatului provoacă înnegrirea emulsiei în jurul particulei minerale constînd dintr-un mare număr de urme

ale particulelor β. Aprecierea cantitativă a xantatului fixat se face prin măsurări microfotometrice a înnegririi emulsiei.

P. G. Nutting [15] a stabilit că o particulă β provoacă în medie developarea unei granule de bromură de argint în emulsie, iar gradul de întunecare al emulsiei sub acţiunea iradierii radioactive se determină cu formula :

$$D = 0{,}4343 \text{ n.a}$$

unde

D = densitatea optică de întunecare a emulsiei, D fiind egal cu $\frac{I_0}{I}$,

a = suprafaţa de proiecţie a granulei de emulsie,

n = numărul de granule developate.

După cum au arătat rezultatele radiografierii după metoda urmelor, xantatul nu se fixează neuniform numai pe suprafaţa particulelor minerale, ci şi între particulele mineralelor cu acelaşi nume. De pildă în turbureală, alături de particulele de galenă acoperite cu xantat există particule acoperite parţial sau chiar neacoperite.

În afară de aceasta, la concrescenţe de diverse sulfuri, se observă o concentraţie crescută a xantatului fixat în comparaţie cu particulele minerale separate.

Astfel prin metoda radiografică s-a stabilit existenţa neuniformităţii proprietăţilor superficiale ale mineralelor sulfuroase pusă în evidenţă prin repartiţia xantatului pe mineralele flotate. Pentru precizarea rezultatelor cercetării radiografice, noi am aplicat o altă metodă de înregistrare a neuniformităţii proprietăţilor superficiale ale mineralelor sulfuroase — metoda măsurării potenţialului electrochimic al acestor minerale.

Sulfurile au o conductibilitate electrică mare (de ordinul 5.10^{-3} ohm^{-1}) iar măsurarea potenţialului lor nu reprezintă o greutate ; totodată potenţialul electrochimic este un indicator extrem de sensibil al modificărilor oricît de mici produse în stratul de adsorbţie a mineralelor sulfuroase.

Pentru noi a fost necesară măsurarea mărimii de variaţie a potenţialului electrochimic în diverse zone ale suprafeţei mineralelor sulfuroase şi lămurirea existenţei unei dependenţe între neomogenitatea electrochimică a suprafeţei mineralului şi repartiţiei xantatului pe această suprafaţă.

Variaţia potenţialului electrochimic la acelaşi mineral este foarte mare ; de pildă pentru galenă diferenţa dintre potenţiale variază de la 0,20 la 0,79 volţi [16] ceea ce arată rolul important jucat de condiţiile genetice de formare a mineralului în zăcămînt şi modificările ulterioare ale proprietăţilor lui superficiale. Se cuvine să menţionăm că modificarea proprietăţilor superficiale ale mineralelor nu are caracter uniform. Aşa s-a remarcat repartiţia neuniformă pe suprafaţa mineralului a bulei de aer şi a picăturii de tetraclorură de carbon. Iniţial contactul se produce pe o serie de suprafeţe mici, izolate, a căror mărime creşte treptat, iar după obţinerea suprafeţei totale de contact, pe suprafaţa mineralelor acoperite cu o peliculă fină de apă [17] rămîn cîteva pete.

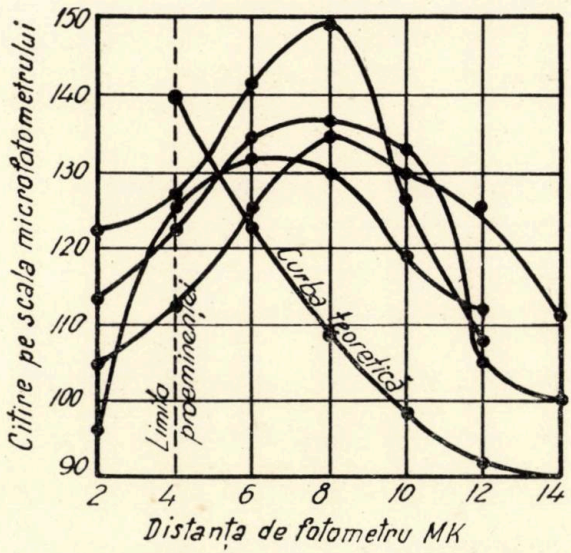


Fig. 3. — Variația gradului de înnegrire a radiogramelor, direcția corespunzătoare transversală pe unghiurile interioare ale suprafeței galenei.

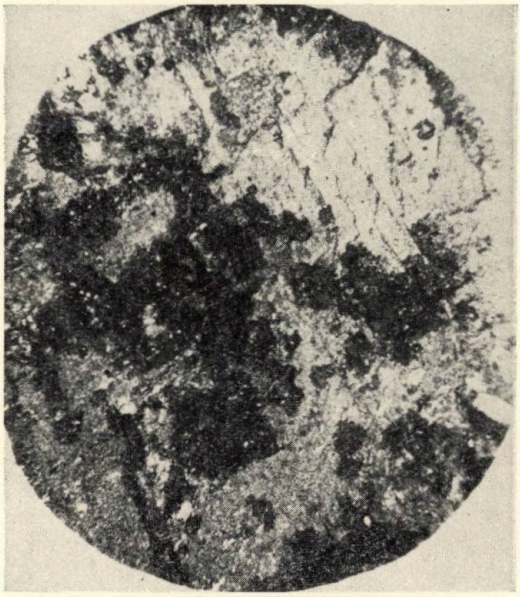


Fig. 4. — Microfotografia amplasării produselor oxidării pe suprafața galenei (× 50).

Noi am observat la microscop repartiția produselor oxidării pe fața proaspăt descoperită a galenei. Bucata de galenă spartă a fost ținută în prealabil în exicator în atmosferă cu vapori de apă timp de cîteva ore. Figura 4 redă microfotografia aspectului general al unei astfel de repartiții a produselor oxidării pe suprafața galenei. După cum se poate observa, repartiția produselor oxidării este în formă de pete, ceea ce ne arată că pe suprafața mineralului există în același timp zone cu grade diferite de oxidare, deci în consecință zone cu diferite potențiale electrochimice. Pentru determinarea zonelor de suprafață cu potențiale electrochimice diferite (cu potențial mai mic — zone catodice, cu potențial mai mare — zone anodice), s-a aplicat metoda bine cunoscută în cercetarea coroziunii metalelor și aliajelor, metoda polarizării catodice și anodice a probei [18]. Ca indicator al zonelor catodice servește separarea cuprului catodic din soluție de sulfat de cupru 0,01 *N* ce apare atunci cînd proba este supusă unei tensiuni negative, iar ca indicator al zonelor anodice servesc combinațiile colorate complexe sau puțin solubile de pe suprafața mineralului, atunci cînd acesta este supus unei tensiuni pozitive în soluție de iodură de potasiu, pentru galenă și în soluție diluată de ferocianură de potasiu, pentru pirită și calcopirită. Schema instalației necesare pentru producerea polarizării catodice și anodice a suprafeței mineralelor sulfuroase este redată în figura 5. Proba de mineral se așază la capătul tubului de sticlă și de jur împrejur se toarnă parafină. Pentru contactul electric al mineralului cu electrodul, se toarnă în tub puțin mercur. Tubul de sticlă cu mineral se pune într-o chiuvetă cu fund de sticlă. Cel de-al doilea electrod pentru polarizarea catodică constă dintr-o placă de cupru, iar pentru polarizarea anodică dintr-o placă de oțel inoxidabil.

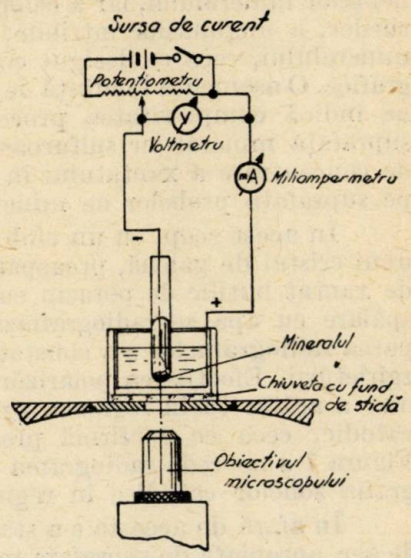


Fig. 5. — Schema instalației pentru polarizarea catodică și anodică a suprafeței mineralului.

Regimul polarizării catodice și anodice a fost ales pe cale experimentală pentru fiecare fel de mineral în parte. Tensiunea obișnuită a polarizării variază de la 0,2 la 0,8 volți. Chiuveta cu soluția respectivă se așază pe platina microscopului metalografic și se observă în lumină reflectată.

În urma folosirii metodei marcării zonelor catodice și anodice s-a descoperit existența concomitentă a zonelor anodice și catodice, aceste zone separîndu-se net pe suprafața particulelor de minerale sulfuroase. Figura 6 *a* și *b* reprezintă microfotografiile aspectelor generale de repartiție a sectoarelor anodice (*a*) și catodice (*b*) pe suprafața proaspăt dezvelită a particulelor de galenă.

Cu ocazia studierii repartiţiei zonelor anodice şi catodice s-au pus în evidenţă anumite legi caracteristice privind repartiţia lor pe suprafaţa mineralelor, precum : stabilitatea repartiţiei zonelor faţă de creşterea duratei de polarizare, separarea cuprului catodic şi creşterea sa ulterioară numai pe anumite porţiuni ale suprafeţei [19]. Se cuvine să menţionăm tendinţa de concentrare a zonelor catodice în apropierea marginii proeminenţelor mineralului, iar a celor anodice, dimpotrivă, în apropierea adînciturilor, a unghiurilor intrînde, locuri mai puţin accesibile ale suprafeţei mineralului, ceea ce desigur corespunde cu rezultatele cercetărilor radiografice. O asemenea tendinţă de repartizare a sectoarelor anodice şi catodice ne indică complexitatea proceselor electrochimice ce se desfăşoară pe suprafaţa mineralelor sulfuroase. Ulterior, pentru cercetarea posibilităţii de concentrare a xantatului în zonele anodice, noi am efectuat zgîrieturi pe suprafaţa probelor de minerale [20].

În acest scop, cu un ciob de sticlă se face o zgîrietură pe suprafaţa unui cristal de galenă, proaspăt dezvelit, iar proba se tratează cu soluţie de xantat butilic de potasiu cu S^{35}, cu o concentraţie de 10 mg/l. După spălare cu apă se radiografiază prin metoda de contact. După developarea radiogramelor s-a constatat o concentrare a xantatului în regiunea zgîrieturii. Efectuarea polarizării catodice pentru indicarea zonelor catodice a arătat că în regiunea zgîrieturii nu se produce separarea cuprului catodic, ceea ce confirmă prezenţa zonei anodice în această regiune. Figura 7 *a* ne redă radiograma unei asemenea probe de galenă şi micrografia zonelor catodice în regiunea zgîrieturii.

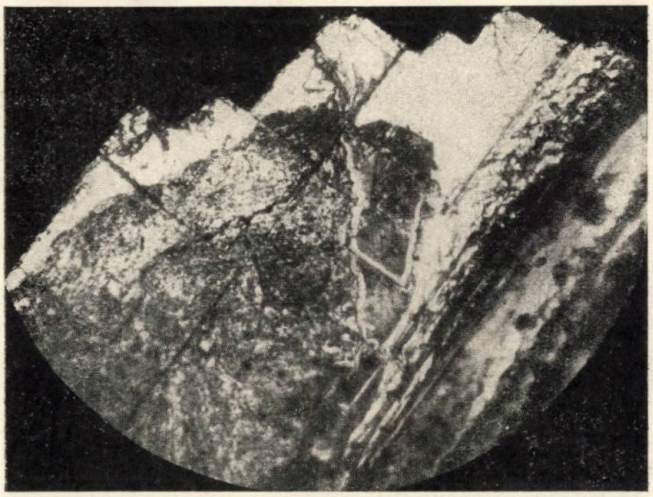
În afară de aceasta s-a stabilit prezenţa unei zone catodice sub bula de aer, apropiată de suprafaţa mineralului sulfuros la o distanţă de aproximativ 0,5 mm. Bula de aer şi secţiunea lustruită de pirită au stat timp de o oră în soluţie de xantat butilic de potasiu cu S^{35} cu o concentraţie de 10 mg/l. Radiografierea ulterioară a secţiunii de pirită a arătat scăderea cantităţii de xantat fixat în zona aflată sub bula de aer. Figura 8 reprezintă radiograma unei asemenea secţiuni de pirită.

În prezent este deajuns de greu să se formeze o idee completă asupra cauzelor care duc la formarea şi modificarea ulterioară a zonelor cu diverse potenţiale electrochimice pe suprafaţa mineralelor sulfuroase, din cauza complicaţiei mari în ceea ce priveşte evidenţa acestor procese, formarea şi modificarea mineralelor sulfuroase în zăcămînt şi în turbureala de flotaţie.

După structura şi compoziţia lor, mineralele sulfuroase naturale sînt complexe. Starea lor este influenţată în mare măsură de diversele procese fizico-chimice.

Cercetarea, folosind izotopi radioactivi, a formării sulfurilor cu componenţi chimici iniţiali puri şi alcătuirea diagramei asupra stării lor a arătat neomogenitatea compoziţiei chimice a sulfurilor obţinute. La sistemele de sulfuri studiate s-a stabilit că trecerea în stare solidă se produce prin starea lichidă metastabilă, stabilindu-se de asemenea existenţa zonelor sticloase, corespunzătoare unor anumite intervale de concentraţie [21].

a)



b)

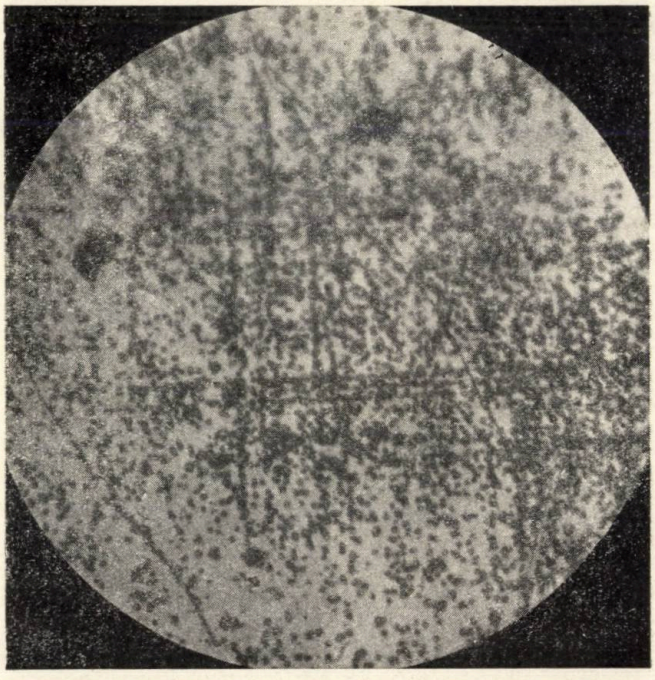
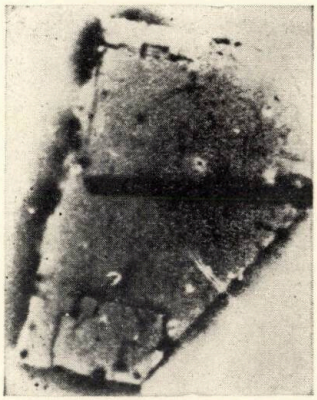
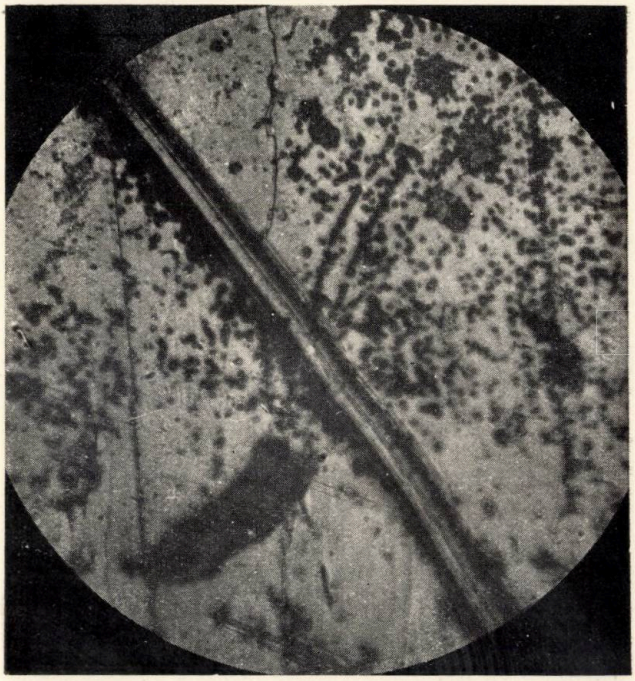


Fig. 6. — Repartiția zonelor anodice (*a*) și catodice (*b*) pe suprafața proaspăt dezvelită a galenei.



a)



b)

Fig. 7.— Radiograma (*a*) a probei de galenă cu zgîrieturi tratată cu xantat butilic de potasiu cu izotopul radioactiv S^{35}(× 30) şi microfotografia separării cuprului catodic în zona zgîrieturii de pe suprafaţa galenei (*b*) (× 230).

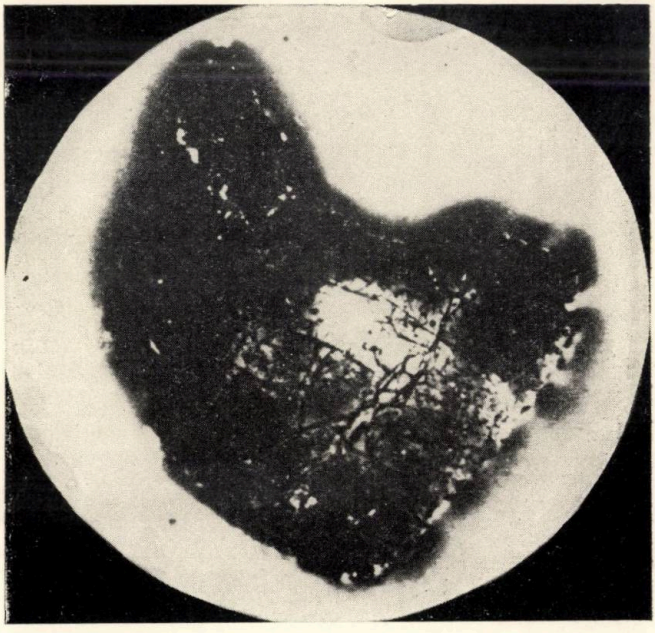


Fig. 8. — Radiograma secţiunii lustruite de galenă pe suprafaţa căreia se află o bulă de aer.

Fenomenele de izomorfism și impregnație fin dispersă între minerale ce se manifestă pe o scară largă în zăcămintele sulfuroase crează o diferențiere calitativă în compoziția chimică a particulelor de minerale sulfuroase. Afară de aceasta în procesul de cristalizare mineralele sulfuroase suferă deformări ca urmare a compresiunilor locale și a deplasării interatomice. Asemenea compresiuni locale și deplasări provoacă dislocări în rețeaua

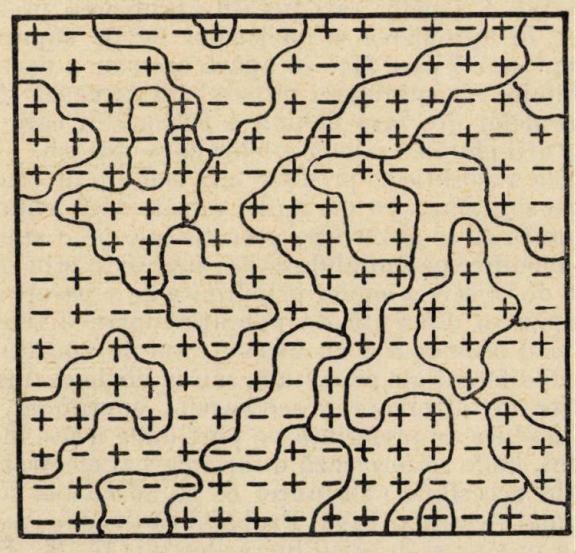


Fig. 9. — Schemă convențională de formare a neomogenității electrochimice a suprafeței mineralelor sulfuroase.

cristalină, liniile de intersecție cu suprafața cristalului a unor asemenea dislocări reprezentînd cele mai active sectoare. În afară de sectoarele tensiunilor de dislocare de pe suprafața mineralelor sulfuroase este de așteptat ca pe suprafețe să apară multiple microfisuri care împart suprafața cristalului într-un număr mare de sectoare. Lățimea acestor fisuri poate fi de la 10 000 Å la 100 Å [22].

Dacă nu ținem cont de efectul orientativ al forțelor de cristalizare, atomii de la suprafață sînt amplasați în formă de pete mici, constînd dintr-un număr diferit de atomi, pentru fiecare fază atomică a suprafeței (defectele N. I. C o b o z e v) [23]. Aceasta dă naștere la un număr diferit de faze atomice în fiecare porțiune a suprafeței separată prin microfisuri, activitatea de adsorbție a fiecărei porțiuni fiind desigur diferită.

Aceste fenomene condiționează apariția abaterilor de la stoichiometria compoziției suprafeței mineralului, în măsuri diferite, și este cauza apariției neomogenității electrochimice a suprafeței sulfurii. Figura 9 reprezintă o schemă convențională a distribuției în pete a zonelor anodice și catodice de pe suprafața mineralului, ce apar din cauza devierii stoichio-

metrice a compoziţiei chimice a compuşilor superficiali ai mineralelor sulfuroase (pe schemă semnul sarcinei este pus convenţional). Desigur o asemenea distribuţie a zonelor electrochimice duce la o repartiţie în mozaic a xantatului pe suprafaţa mineralelor sulfuroase ce se înregistrează cu ajutorul microradiografiei de contact.

În afară de mecanismul descris al apariţiei zonelor cu diverse potenţiale electrochimice, există un mecanism întrucîtva deosebit care duce la repartiţia selectivă a zonelor catodice în apropierea proeminenţelor şi a zonelor anodice în apropierea adînciturilor de pe suprafaţa mineralelor sulfuroase. Drept cauză care face să apară asemenea deosebiri în proprietăţile electrochimice ale suprafeţei mineralelor urmează să fie considerată adsorbţia moleculelor din faza lichidă a turburelii, care se produce fără modificarea naturii chimice a moleculelor ce se adsorb.

O asemenea adsorbţie se produce fără schimb de electroni şi decurge foarte repede pe suprafaţă, cu mult mai repede decît chimiosorbţia. Moleculele de substanţă ce se adsorb pe această cale pe o suprafaţă încărcată sînt în stare să modifice potenţialul acestei suprafeţe prin ecranarea sarcinii reducînd viteza de trecere a ionilor prin limita de separare solid-lichid [24]. În acest caz apare o diferenţă de potenţial între diversele sectoare ale suprafeţei, în mod asemănător cu mecanismul de apariţie a potenţialului din cauza aerării diferenţiale pe metale, sau în unele cazuri apare pe seama greutăţii diferite de dizolvare a sectoarelor suprafeţei [25]. Adsorbţia moleculară se produce de preferinţă pe porţiunile ieşite în relief ale suprafeţei mineralului, unde se formează o sarcină mai electronegativă decît pe altele mai puţin accesibile substanţei ce se adsoarbe, sectoare care vor avea o sarcină mai electropozitivă. Probabil că tot o asemenea manifestare de potenţial s-a produs şi în cazul lucrărilor lui M. T. Hessialis cu privire la stabilirea mobilităţii stratelor adsorbante de xantaţi pe suprafaţa sulfurilor [26].

Curentul de mercur pe suprafaţa galenei a avut sarcină pozitivă, iar cealaltă parte a suprafeţei galenei a avut sarcină negativă, xantatul amestecîndu-se pe cale electrochimică cu mercurul. Mercurul în curent continuu a redus fenomenele de polarizare ce apar cu această ocazie.

Fenomene asemănătoare s-au produs şi la cercetările noastre. În regiunea zgîrieturii s-a format o zonă anodică din cauza deranjării peliculei fine de adsorbţie şi a dezvelirii părţii proaspete a mineralului cu un potenţial mai înalt. Zona anodică ce apare cu această ocazie în regiunea zgîrieturii a provocat creşterea concentraţiei xantatului în acel punct de pe suprafaţa galenei.

Sub bula de aer se formează o zonă catodică în urma difuziei moleculelor de aer prin limita de separare gaz-lichid, precum şi din cauză că în soluţia cu multe substanţe organice bula de aer are sarcină electronegativă [27].

Cîmpurile forţelor electrice ce se manifestă pe suprafaţa mineralelor sulfuroase între zone cu diferite potenţiale electrochimice probabil că sînt factori de orientare pentru fixarea xantatului pe suprafaţa mineralelor sulfuroase.

Se cuvine să menţionăm că conductibilitatea superficială ridicată (de ordinul 10^9—10^{10} ohm^{-1}) determină valoarea ohmică slabă corespunzătoare travaliului electrochimic al zonelor catodice şi anodice în stratele

superficiale ale soluției. Ca factor de bază pentru aprecierea lucrului zonelor trebuie să considerăm rezistența de polarizare în zona anodică, adică procesul electrochimic pe suprafața mineralului sulfuros este determinat de un fenomen anodo-catodic, și nu de o rezistență ohmică în spațiul anodic [28].

Trebuie să ne așteptăm că în regiunea zonelor catodice se vor fixa în primul rînd cationi care formează hidrați greu solubili, ca de pildă Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} etc.

Fixarea acestor cationi pe zonele catodice reduce suprafața zonei catodice și frînează reacția catodică [29]. Este posibil că aceasta este una dintre cauzele fixării ionilor de calciu pe suprafața mineralelor sulfuroase. Masa principală de xantat se va fixa în zonele anodice ce se află îndeobște în adînciturі și în sectoarele cele mai puțin accesibile ale suprafeței mineralului. În aceste zone concentrarea xantatului poate să depășească cu mult cantitatea necesară pentru acoperirea cu un singur strat. Concentrarea xantatului în zonele anodice va fi determinată de concentrarea anionilor concurenți, prezenți în turbureala ca de pildă SH^-, S^{2-} etc., care la urma urmei determină mărimea gradientului cîmpului forțelor electrice dintre zonele anodice și catodice.

Procesele electrochimice din zonele anodice se caracterizează prin ireversibilitatea lor din cauza formării combinațiilor greu solubile ale xantatului cu metalul rețelei cristaline a mineralului și decurg cu o polarizare rapidă a zonelor anodice. Acest fenomen face extrem de stabilă repartiția xantatului fixat în zonele anodice și crează greutăți suplimentare la desorbția xantatului în timpul flotației selective.

În zonele anodice se pot manifesta și proprietățile reducătoare ale xantatului, iar dixantogenura ce se formează cu această ocazie, poate să ecraneze zona anodică împiedicînd mișcarea ionilor dincolo de limita de separare solid-lichid și reducînd prin aceasta potențialul general al mineralului. În afară de aceasta dixantogenura ce se formează se poate deplasa, din cauza apolarității sale, în punctele dintre zonele anodice și catodice și chiar în zonele catodice, sau această dixantogenură poate să abandoneze în general suprafața mineralului și să treacă în turbureală unde se va lipi de particulele altor minerale și va provoca flotarea lor.

Procesele electrochimice apar mult mai clar la concrescențele diverselor minerale sulfurice, provocînd totodată o creștere a fixării xantatului pe concrescențe, după cum s-a stabilit prin cercetările noastre microradiografice.

Astfel, studiul proceselor electrochimice ce au loc între diversele zone ale suprafeței mineralelor sulfuroase în soluții de xantați ne arată că gradientul cîmpurilor forțelor electrice ce apar pe suprafața mineralelor este factorul hotărîtor în ceea ce privește fixarea xantatului pe diversele zone ale particulelor sulfuroase din turbureala de flotație. Orientarea ionilor și a moleculelor de xantați trebuie să corespundă cu direcția gradientului cîmpului de forțe electrice în zonele anodice ; în cazul unor concentrații înalte de xantați ne putem aștepta la o fixare stratificată a xantatului precum și la manifestarea proprietăților sale reducătoare, cu formarea dixantogenurii.

Primită la redacție la data de 28 aprilie 1959

О ВЗАИМОСВЯЗИ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ С РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КСАНТОГЕНАТА ПО ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Одним из недостаточно изученных до сих пор процессов, имеющих место при флотации, является взаимодействие ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов с последующим их распределением по этой поверхности.

Развитие науки и техники за последние годы позволило провести более глубокое исследование неоднородности поверхностных свойств сульфидных минералов путем непосредственных измерений при помощи электронографических и радиоизотопных методов. Для уточнения результатов рентгенографического исследования авторы статьи применили другой метод регистрации неоднородности поверхностных свойств сульфидных минералов, а именно измерение электрохимического потенциала этих минералов путем исследования изменения потенциала в различных зонах поверхности. Отмечая зоны путем поляризации, было установлено одновременное существование на поверхности минералов резко разделенных между собой анодных и катодных зон, что доказывает неоднородный характер поверхности минералов, и были выявлены некоторые законы, характеризующие их распределение. Исследования электрохимических процессов, имеющих место в растворах ксантогенатов, между различными зонами поверхности сульфидных минералов, показали, что градиент электросиловых полей, появляющихся на поверхности минералов, является решающим фактором для фиксации ксантогената на различных зонах минеральных частиц.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Зависимость степени потемнения различных типов эмульсий от количества падающих на поверхность β-частиц.

Рис. 2. — Радиограмма частицы галенита, обработанной бутиловым ксантогенатом калия с радиоактивным изотопом S^{35} (×230).

Рис. 3. — Изменение степени потемнения радиограммы, соответствующее направлению поперек внутренних углов поверхности галенита.

Рис. 4. — Микрофотография расположения продуктов окисления на поверхности галенита (× 50).

Рис. 5. — Схема установки для поведения катодной и анодной поляризации поверхности минерала.

Рис. 6. — Распределение анодных (*a*) и катодных (*b*) участков на свежеобнаженной поверхности галенита.

Рис. 7. — Радиограмма (*a*) образца галенита с царапиной обработанного буттиловым ксантогенатом калия с радиоактивным изотопом S^{35} (×30) и микрофотография (*b*) выделений катодной меди в зоне царапины на поверхности галенита (×230).

Рис. 8. — Радиограмма шрифа галенита, над поверхностью которого находился пузырек воздуха.

Рис. 9. — Условная схема образования электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов.

DE LA RELATION ENTRE LA NON-HOMOGÉNÉITÉ DES PROPRIÉTÉS SUPERFICIELLES ET LA RÉPARTITION DES XANTHATES À LA SURFACE DES MINÉRAUX SULFUREUX

RÉSUMÉ

Un processus qui a lieu dans la flottation, et qui a été étudié d'une façon incomplète jusqu'ici, est l'interaction entre les xanthates et la surface des minéraux sulfureux, suivie de leur répartition sur cette surface.

L'essor de la science et de la technique au cours de ces dernières années a permis une recherche plus approfondie de la non-homogénéité des propriétés superficielles des minéraux sulfureux par des mesures directes, à l'aide des méthodes électronographiques et des méthodes aux isotopes radio-actifs. Afin de préciser les résultats des recherches radiographiques, les auteurs du présent article ont appliqué une autre méthode d'enregistrement de la non-uniformité des propriétés superficielles des minéraux sulfureux : la mesure du potentiel électrochimique de ces minéraux, en étudiant les variations du potentiel dans différentes zones de la surface. Ayant marqué les zones par polarisation, on a découvert l'existence simultanée, à la surface des minéraux, de zones anodiques et cathodiques, nettement séparées entre elles. Ceci prouve le caractère de non-uniformité de la surface minérale et a permis de mettre en évidence certaines lois caractéristiques concernant leur répartition. L'étude des processus électrochimiques qui ont lieu dans les solutions de xanthates, entre les différentes zones de la surface des minéraux sulfureux, a montré que le gradient des champs de forces électriques apparaissant à la surface des minéraux est le facteur décisif de la fixation du xanthate sur les différentes zones des particules minérales.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Relation entre le degré de noircissement des différents types d'émulsion et la quantité de particules β frappant la surface.

Fig. 2. — Radiogramme au moyen de l'isotope radioactif S^{35} des particules de galène, traitée au xanthate butylique de potassium (230 ×).

Fig. 3. — Variation du degré de noircissement des radiogrammes, correspondant à la direction transversale sur les angles intérieurs de la surface de la galène.

Fig. 4. — Microphotographie de l'emplacement des produits d'oxydation à la surface de la galène (50 ×).

Fig. 5. — Schéma de l'installation pour la polarisation cathodique et anodique de la surface du minéral.

Fig. 6. — Répartition des zones anodiques (*a*) et cathodiques (*b*) à la surface fraîchement dénudée de la galène.

Fig. 7. — Radiogramme (*a*) au moyen de l'isotope radioactif S^{35} de l'échantillon de galène, à égratignures, traité au xanthate butylique de potassium (30 ×) et microphotographie (*b*) de la séparation du cuivre cathodique dans la zone de l'égratignure à la surface de la galène (230 ×).

Fig. 8. — Radiogramme de la section polie de galène ayant une bulle d'air à la surface.

Fig. 9. — Schéma conventionnel de formation de la non-homogénéité électrochimique à la surface des minéraux sulfureux.

BIBLIOGRAFIE

1. A. F. TAGGART, I. R. M. JIUDICÈ, O. A. ZIEHL., Trans. Am. Inst. Min. and Met. Engrs., **112**, 384 (1935).
2. Д. А. ШВЕДОВ, Горнообогатительный журнал. *6*, 1936.
3. J. S. PRELLER, A. M. JANDIN, Am. Inst. Met. Engrs., 1946.
4. A. M. JANDIN, R. SCHUMANN, J. Phys. Chem., **40**, 257 (1936).
5. J. W. WARK, A. B. COS, Trans. Am. Inst. Min. and Met. Engrs., **112**, 189 (1934).
6. H. HAGIHARA, J. Phys. Chem., **56**, *5*, 610 (1952).
7. R. O. FRENCH, M. E. WANDSWORTH, M. A. COOK, J. B. CUTLER, J. Phys. Chem., **58**, 805 (1954).
8. H. BECQUEREL, Comptes Rend. Acad. Sci., Paris, **122** (1896).
9. H. IAGODA, *Radioactive Measurement with Nuclear Emulsion*, N. I., 1949.
10. С. И. ПОЛЬКИН, С. Ф. КУЗЬКИН, В. М. ГОЛОВ, Цветные металлы, *1*, 1955.
11. I. PLAKSIN, Nand oth. Trans. of the Inst. of Min. and Met., **67**, part. 1 (1957—1958).
12. И. Н. ПЛАКСИН, Р. А. ШАФЕЕВ, С. П. ЗАЙЦЕВА, ДАН СССР. **108**, *5* (1956).
13. *** Каплан цит. из сб. ст. Радиография ИЛ, 267, 1952.
14. *** Мономолекулярные слои, сб. ст. ИЛ, 172, 1956.
15. P. I. NUTTING, Phil. Mag., **26**, 423 (1913).
16. А. К. ПОДНЕК, З. И. ЭМАНУИЛОВА, *Вопросы теории флотации*, сб. ст. 1941.
17. I. W. WARK, I. phys. chem., **37**, 623 (1933).
18. Е. Н. ПАЛЕОЛОГ, Г. В. АКИМОВ, *Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов*. Сб. ст. 1950.
19. И. Н. ПЛАКСИН, Р. Ш. ШАФЕЕВ, ДАН СССР, **121**, *1* (1958).
20. R. S. EVANS, *Corrosion, protection and passivity of metals*, 1935.
21. Л. С. ПАЛАТНИК, Г. Н. КОВАЛЕВ, *Доклады на Всесоюзной конференции по применению радиоактивных изотопов в науке и технике*, 1957.
22. Э. К. РИДЭЛ, *Химия поверхностных явлений*, ОНТИ, 1936.
23. Н. И. КОБОЗЕВ, ЖФХ, **13**, *1* (1939).
24. А. А. КРЮКОВА, М. А. ЛОШКАРЕВ, ЖФХ, *10* (1956).
25. R. S. EVANS, *Corrosion, protection and passivity of metals*, 1937.
26. M. D. HASSIALIS, C. C. Myers, Mining Eng., **II**, 961 (1951).
27. А. Н. ФРУНКИН, З. А. ИОФА, М. А. ГЕРОВИЧ, ЖФХ, *7* (1956).
28. Г. А. ФРИДРИХСБЕРГ, *Электрокинетические свойства капиллярных систем*, сб. ст. АН СССР, 1956.
29. И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, *Замедлители коррозии в нейтральных средах*, 1956.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL RECRISTALIZĂRII AUSTENITEI ÎN OȚELUL SUPRAÎNCĂLZIT

DE

B. ROTENSTEIN și N. DRĂGAN

Studiul recristalizării austenitei la temperaturi înalte este fără îndoială de mare importanță pentru cunoașterea fenomenelor care se pot petrece la temperaturi înalte în aliajele fier-carbon cît și în alte aliaje, precum și pentru practica tratamentului termic al oțelurilor.

Deși D. K. Cernov a sezisat fenomenul recristalizării austenitei cu aproape o sută de ani în urmă [1], abia în ultimul deceniu acest fenomen a constituit obiectul unor cercetări sistematice [2], [3], [4], [5]. Totuși, atît mecanismul, cît și influența diferiților factori asupra cineticii recristalizării austenitei sînt încă prea puțin studiate.

Pe cale experimentală s-a stabilit că recristalizarea austenitei este un proces deosebit de transformarea obișnuită la încălzire a austenitei și că ea apare distinct în oțelul în prealabil puternic supraîncălzit. Înlăturarea completă a urmelor supraîncălzirii — a aspectului grăunțos grosolan al suprafeței de rupere, a texturii exprimate de prezența pseudograunților în oțelul ulterior călit (reprezentînd pachete de ace de martensită similar orientate în limitele grăunților sau a unei porțiuni în cadrul grăunților de austenită, formați la supraîncălzirea inițială), nu se poate obține, după cum se știe, printr-o austenitizare ulterioară la o temperatură normală.

Austenitizarea într-un anumit interval de temperaturi (în jurul punctului *b* al lui Cernov) asigură însă obținerea atît a structurii, cît și a aspectului suprafeței de rupere cu caracter normal.

Cercetările efectuate pînă în prezent ne permit să încercăm a efectua o schematizare a mecanismului proceselor care au loc la recristalizarea austenitei. Pe baza unor lucrări publicate de V. D. Sadovski, K. A. Malîșev și B. G. Sazonov [3], B. G. Sazonov, A. S. Zlatkina [4] și V. D. Sadovski [5], particularitățile fenomenului s-ar putea reprezenta în modul următor :

1. Recristalizarea austenitei are loc într-un interval de temperaturi (în jurul punctului *b* al lui Cernov) situat deasupra punctului critic A_{c_3} ;

2. Ea este cauzată de energia acumulată la transformarea orientată a feritei sau martensitei în austenită şi la transformarea în sens invers ;

3. Această energie se acumulează ca urmare a tensiunilor de ordinul III ce apar în reţelele fazelor în contact, datorită diferenţelor de mărime a parametrilor reţelelor, precum şi ca urmare a tensiunilor de ordinul II, ce apar în microvolumele aliajului, datorită dilatării specifice diferite a fazelor prezente ;

4. Gradul de orientare a reţelelor apare accentuat la viteze de încălzire şi răcire foarte mari ($\sim$ 300°C/s), sau foarte mici (2—4°C/min), fiind asigurat în primul caz de mecanismul fără difuziune a transformărilor, iar în al doilea caz de transformarea cu difuziune ;

5. În cazul transformărilor cu asemenea viteze, corespondenţa de orientare între reţelele fazelor ce participă la transformare se menţine într-un mod accentuat, fie datorită însăşi particularităţilor mecanismului fără difuziune a transformării la viteze mari, fie datorită numărului foarte mic de germeni de cristalizare, în cazul transformării la viteza mică de modificare a temperaturii ;

6. La viteze intermediare de modificare a temperaturii, influenţa mecanismului transformării cu difuziune precum şi creşterea numărului germenilor de cristalizare perturbează într-un grad mai mult sau mai puţin accentuat caracterul relaţiilor de orientare între fazele participante la transformare ;

7. Caracterul grosolan al austenitei formate la temperaturi foarte înalte se remarcă ulterior în microstructura şi în structura suprafeţelor de rupere ale oţelului reîncălzit a doua oară în condiţiile de viteză menţionate ;

8. Recristalizarea austenitei, ca urmare a ecruisajului fazic într-un interval de temperaturi în jurul punctului *b* al lui Cernov, produce ruperea completă a legăturilor orientate ale reţelelor, fiind suficientă o singură încălzire în scopul înlăturării texturii secundare.

Din cele de mai sus rezultă, în primul rînd, că fenomenul de recristalizare are loc la o serie întreagă de metale şi aliaje care prezintă transformări alotropice şi de tip perlitic.

Într-adevăr, G. Wassermann a observat fenomenul de recristalizare la încălzirea aliajelor fier-nichel [6], H. Borchers şi A. Schäfer la cupru electrolitic [7], iar I. R. Rauzin la aluminiul tehnic pur [8].

Factorii mai importanţi care ar putea modifica poziţia intervalului de recristalizare sînt, probabil, determinaţi de particularităţile reţelelor cristaline în contact, de caracterul elementelor ce formează aliajul, precum şi de vitezele de încălzire şi răcire.

Totuşi, nici în cazul oţelurilor nu este încă suficient studiată influenţa unor factori importanţi asupra cineticii fenomenului de recristalizare, cum ar fi influenţa vitezelor de încălzire, a mărimii grăuntelui format la prima austenitizare, a duratei de menţinere la a doua austenitizare, precum şi a elementelor de aliere.

Pe de altă parte, trebuie remarcată observaţia lui Sazonov şi Zlatkina [4] cu privire la posibilitatea de a nu avea loc fenomenul

recristalizării, în funcție de relația dintre mărimea energiei de deformare a rețelei și cea corespunzătoare travaliului de formare a centrului de cristalizare tridimensional. După cum arată D a n k o v (citat după [4]), în cazul cînd energia E, ce se acumulează datorită deformării rețelelor în contact, este mai mică decît travaliul de formare a germenului tridimensional de cristalizare ($A = 1/3\ \sigma.s.F$), transformarea cu difuziune va duce la apariția unei faze cu rețeaua ordonat dispusă în raport cu rețeaua fazei inițiale.

Prin urmare, pe de o parte raportul dintre energia de deformare a rețelelor în contact și travaliul de formare a germenului de cristalizare tridimensional, iar pe de altă parte, viteza suficientă pentru a asigura transformarea fără difuziune cu menținerea texturii secundare, pot determina în cele din urmă dezvoltarea mai mult sau mai puțin intensă a fenomenului de recristalizare a austenitei și poziția intervalului de recristalizare.

În legătură cu cele de mai sus, în lucrarea de față ne-am propus să studiem modul de dezvoltare a fenomenului de recristalizare în cîteva oțeluri carbon și slab aliate, precum și influența unor parametrii ai tratamentului termic asupra dezvoltării acestui fenomen.

MATERIALUL ȘI METODA CERCETĂRII

Ca material de cercetare am folosit oțeluri a căror compoziție chimică este indicată în tabela 1. În această tabelă se indică totodată temperaturile punctelor critice, determinate cu metoda dilatometrică diferențială la un dilatometru orizontal, cu reglare automată a vitezelor de încălzire și răcire (3°C/min).

Tabela 1

Compoziția chimică și temperaturile punctelor critice ale oțelurilor studiate

Notația oțelului	Compoziția chimică, %								Temperatura punctelor critice, °C			
	C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Mo	Ac_1	Cc_3	Ar_3	Ar_1
A	0,26	1,08	0,38	0,004	0,026	0,10	1,15	0,15	738	818	732	652
B	0,32	0,54	0,17	0,008	0,018	0,18	1,13	0,15	741	789	729	656
C	0,35	0,56	0,18	0,014	0,012	0,35	1,16	0,26	763	803	722	652
D	0,39	1,18	0,66	0,016	0,02	0,27	1,11	urme	738	791	682	679
E	0,41	0,60	0,30	0,02	0,015	0,17	—	—	724	772	729	641

La alegerea oțelurilor cu compoziția chimică indicată în tabela 1 am fost determinați de faptul că ele reprezintă grupe de oțeluri foarte mult utilizate la construcția diferitelor organe de mașini. Astfel rezultatele cercetărilor noastre pot fi utilizate în practica tratamentului termic, la stabilirea unui nou procedeu de corectare a structurii oțelului supraîncălzit.

Barele de oțel, elaborat în condiții industriale, au avut inițial diametrul de 20—25 mm. Ele au fost secționate în cilindri cu lungimea de 130 mm, care au constituit corpurile de probă supuse tratamentului termic.

Pentru determinarea granulaţiei austenitice la diferite temperaturi s-au folosit epruvete cu diametrul de 20—25 mm şi lungimea de 50 mm. Ele au fost austenitizate la temperaturi cuprinse între 850 şi 1200°C şi călite ulterior în ulei. Durata de austenitizare a fost de 30 min. După călire, epruvetele au fost revenite la temperatura de 525°C, timp de 20 h, cu răcirea ulterioară în cuptor. Această revenire a asigurat aducerea oţelului în stare de fragilitate de revenire, pentru a permite punerea în evidenţă a granulaţiei austenitice prin atacul cu o soluţie de 2% acid picric în apă [9], [10]. Din aceste epruvete s-au prelucrat probe microscopice cu diametrul de 10 mm şi lungimea de 15 mm. Durata atacului a variat de la trei la opt minute, în funcţie de compoziţia chimică a oţelului, temperatura reactivului menţinîndu-se în limitele de 45—50°C.

Mărimea granulaţiei austenitice s-a apreciat prin comparare cu scara granulaţiei indicată în standardul romînesc STAS 5490-56. Datele cu privire la mărimea grăuntelui austenitic în funcţie de temperatura de austenitizare sînt indicate în tabela 2.

Tabela 2

Variaţia granulaţiei austenitice în funcţie de temperatura de austenitizare

Temperatura de austenitizare, °C	Punctaj după STAS 5490 — 56 pentru oţelul:				
	A	*B*	*C*	*D*	*E*
850	>8	>8	>8	>8	>8
900	>8	8	8	8	8
950	>8	8—7	7—6	7—6	7
1 000	8	4—3	6	6—7	7—6
1 050	7	3—2	5	5	6—5
1 100	5—6	2—1	4—3	4	4—5
1 200	3—2	<1	1	2	1—2

Tratamentul termic în vederea studierii fenomenului de recristalizare a fost aplicat după următoarele scheme :

I. Austenitizarea primară la 1 200°C, cu menţinerea de 3 h şi răcirea în ulei ; austenitizarea secundară la 840°C şi la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 150°C, din 50 în 50°C, cu menţinerea de 30 min şi răcirea ulterioară în ulei ;

II. Austenitizarea primară la 1 300°C, cu menţinerea de 3 h şi răcirea în ulei ; austenitizarea secundară la 840° şi la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 250°, din 50 în 50°C, cu menţinerea de 30 min şi răcirea ulterioară în ulei.

Tratamentul de austenitizare a fost efectuat în cuptoare electrice cu mufă. Barele au fost introduse direct în cuptorul încălzit la temperatura de austenitizare. Astfel viteza de încălzire a fost de circa 200°C/min, adică o viteză suficientă pentru a permite realizarea proceselor de transformare la încălzire cu conservarea, cel puţin parţială, a legăturilor de orientare ale reţelelor cristaline. În practica tratamentelor termice această viteză

de încălzire este frecvent utilizată și, din acest punct de vedere, rezultatele cercetărilor noastre pot fi mai utile.

După a doua călire, barele au fost supuse revenirii la 550°C, timp de 20 h, cu răcirea ulterioară a lor cu cuptorul.

Din cilindri supuși tratamentului termic s-au obținut, prin prelucrare mecanică, cîte două epruvete cu secțiunea circulară, avînd diametru de 10 mm și lungimea de 55 mm. Reducerea secțiunii la diametrul de 10 mm a permis să se elimine complet suprafața decarburată a barelor supuse tratamentului termic. La mijlocul lungimii acestor epruvete s-au executat crestături în formă de V, cu deschiderea de 45° și cu adîncimea de 2 mm.

Pentru studiul aspectului suprafețelor de rupere, epruvetele cu forma și dimensiunile menționate au fost rupte, la temperatura camerei, la un pendul model Charpy.

După studiul suprafețelor de rupere, dintr-o jumătate a fiecărei epruvete au fost confecționate eșantioane pentru studiul microscopic. Atacul pentru punerea în evidență a granulației austenice a fost efectuat în condiții similare cu ale atacului pentru determinarea granulației ereditare. Concluziile studiului influenței temperaturii de austenitizare asupra recristalizării austenitei s-au bazat pe datele obținute prin cercetarea microscopică, completate cu unele observații obținute în urma controlului cu ochiul liber și la un microscop binocular al suprafețelor de rupere.

Lucrările experimentale descrise mai sus au servit, după cum se vede, punerii în evidență a fenomenului de recristalizare în oțeluri cu compoziție chimică diferită. În cadrul acestor lucrări s-a variat temperatura de austenitizare primară, pentru a se stabili influența acestui factor asupra poziției intervalului de recristalizare.

Considerîndu-se însă importanța timpului de menținere la austenitizarea secundară, ca factor ce poate afecta modul de manifestare a fenomenului studiat, un alt grup de probe din oțelul *B* au fost supuse unui tratament termic după următoarele scheme :

III. Austenitizarea primară la 1 300°C cu menținerea de trei ore și răcirea ulterioară în ulei ; austenitizarea secundară la 840°C și la temperaturi cuprinse între 900 și 1 050°C, din 50 în 50°C, cu menținerea de două ore și răcirea ulterioară în ulei ; revenirea la 550°C timp de 20 h și cu răcirea cu cuptorul ;

IV. Austenitizarea primară la 1 300°C cu menținerea de trei ore și răcirea ulterioară în ulei ; austenitizarea secundară la 840°C și la temperaturi cuprinse între 900 și 1 050°C, din 50 în 50°C, cu menținerea de patru ore și răcirea ulterioară în ulei ; revenirea la 550 °C timp de 20 h și cu răcirea cu cuptorul.

Prelucrarea epruvetelor tratate și cercetarea ulterioară au fost efectuate în modul aplicat celorlalte grupuri de epruvete.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Rezultate edificatoare cu privire la modul de manifestare a fenomenului studiat s-au obținut numai prin metoda metalografică. Studiul fractografic nu ne-a permis să obținem decît la trei oțeluri date compli-

mentare cu privire la problema pe care o studiem. Efectuarea ruperii epruvetelor la temperatura camerei a determinat, în cazul epruvetelor provenite din unele oţeluri supuse cercetării, obţinerea unor suprafeţe de rupere cu aspect în general fibros.

Astfel, pentru oţelurile *A* şi *B*, suprafeţe de rupere cu aspect mixt sau grăunţos au fost obţinute doar la epruvetele austenitizate secundar la temperaturi mai mari de 1 100°C.

Rezultatele interesante obţinute cu ajutorul studiului fractografic vor fi menţionate mai jos, la locul necesar.

În continuare, vom expune rezultatele cercetărilor metalografice. Modificarea granulaţiei austenitice, în urma tratamentului termic după schema I aplicat oţelului *A*, se poate urmări pe micrografiile din figura 1 *a*—*h*. Figura 1 *a* reprezintă granulaţia austenitei formate la temperatura de 1 200°C, la care oţelul a fost menţinut timp de trei ore, după care a fost călit. Austenitizarea secundară la 840°C nu a condus la înlăturarea granulaţiei foarte mari a austenitei, deşi după prima încălzire au avut loc două transformări în stare solidă, la răcire şi încălzire (fig. 1 *b*). Ridicarea temperaturii de austenitizare secundară cu 50°C favorizează dezvoltarea proceselor care duc la o modificare radicală a granulaţiei (fig. 1 *c*). Această granulaţie foarte fină a austenitei se constată şi la probele austenitizate secundar la temperaturi mai ridicate, pînă la 1 050°C (fig. 1 *d*—*f*). Creşterea mai departe a temperaturii de austenitizare secundară conduce la o nouă creştere a grăuntelui austenitic, care, după încălzirea secundară la 1 150°C ajunge la dimensiunile grăuntelui format după prima austenitizare la 1 200°C (fig. 1 *g*—*h*).

Urmărind pe figura 2 *a*—*g* modificarea granulaţiei austenitice a oţelului *A*, călit iniţial de la temperatura de 1 300°C, cu menţinerea de trei ore la această temperatură, se poate constata că, deşi recristalizarea austenitei a determinat schimbarea substanţială a microstructurii oţelului încălzit secundar la 900°C, totuşi se pare că acest fenomen nu s-a dezvoltat complet la această temperatură. Într-adevăr, studiul atent al micrografiei ne permite să mai observăm conservarea parţială a unor limite a grăunţilor mari de austenită şi prezenţa încă a unor grăunţi dezvoltaţi, deşi cu dimensiuni sensibil mai mici ca ale celor formaţi la încălzirea secundară la 840°C (fig. 2 *a*—*b*). Granulaţia fină se constată însă după austenitizarea secundară la temperaturi cuprinse între 950 şi 1 100°C (fig. 2 *c*—*f*). Deci, spre deosebire de modul de variaţie a granulaţiei austenitice secundare a oţelului încălzit prima oară la 1 200°C, după austenitizarea primară la o temperatură mai ridicată, atît începutul cît şi sfîrşitul intervalului cu granulaţie fină se deplasează spre temperaturi mai înalte (de la 900—1 050°C la 950—1 100°C).

Studiul micrografiilor reprezentînd modificarea granulaţiei austenitice a oţelului *A* în funcţie de temperatura de încălzire secundară ne arată că, în cazul acestui oţel, are loc o trecere relativ bruscă de la intervalul cu granulaţie fină la granulaţia foarte mare.

Oţelul *B* prezintă unele particularităţi în ce priveşte modificarea granulaţiei austenitice după a doua încălzire. În figura 3 *a*—*b* se observă că transformările structurale la răcire şi încălzire au determinat o oarecare

reducere a mărimii grăuntelui austenitic, care totuși păstrează dimensiuni deosebit de mari.

Recristalizarea are loc în jurul temperaturii de 900°C (fig. 3 *c*) iar ridicarea temperaturii determină modificarea imediată a granulației. Începutul procesului de comasare a grăunților se manifestă deja la proba austenitizată secundar la 950°C. Ridicarea în continuare a temperaturii la a doua încălzire determină creșterea tot mai intensă a grăuntelui austenitic, ceea ce evident constituie iarăși un element deosebit al modificării grăuntelui austenitic după a doua încălzire a oțelului *B* (fig. 3 *d*—*f*).

Ridicarea temperaturii de austenitizare primară la 1 300°C pare că nu influențează poziția intervalului de recristalizare.

Granulația relativ fină se constată însă și după încălzirea secundară la 1 000°C, iar ridicarea mai sus a temperaturii de austenitizare secundară determină o creștere treptată și obișnuită a grăuntelui austenitic (fig. 4 *a*—*e*).

Trecînd la studiul recristalizării austenitei în oțelul *C*, remarcăm același caracter al modificării granulației austenitice în funcție de temperatura la care s-a efectuat a doua încălzire.

În cazul austenitizării primare la 1 200°C (fig. 5 *a*—*d*), granulația apare foarte fină deja la 900°C. Intervalul în care se menține această granulație este cuprins de asemenea între 900 și 1 000°C. La temperatura de 1 050°C se observă tendința de creștere a grăuntelui austenitic.

În urma tratamentului termic aplicat după schema II, limita superioară a intervalului cu granulație fină se deplasează la temperatura de 1 100°C. La 1 150°C are loc o creștere relativ bruscă a mărimii grăuntelui de austenită (fig. 6 *a*—*d*).

Studiul aspectului suprafețelor de rupere ale epruvetelor din acest oțel ne-a permis să obținem date suplimentare cu privire la dezvoltarea fenomenului de recristalizare.

După tratamentul termic incluzînd încălzirea primară la 1 200°C, prin studiul fractografic se observă o modificare a aspectului rupturii în funcție de temperatura de austenitizare secundară, corespunzătoare variației granulației austenitice în raport cu această temperatură.

Epruvetele austenitizate secundar la 840°C au suprafața de rupere cu aspect grăunțos, mat, prezentînd o structură alcătuită din grăunți mari. În intervalul de temperaturi cuprins între 900 și 1 000°C, deși suprafața de rupere își menține aspectul grăunțos, totuși structura apare foarte fină. După austenitizarea secundară la 1 050°C, suprafața de rupere are un aspect strălucitor și cu grăunți cu dimensiuni mari.

Ridicarea temperaturii de austenitizare secundară determină creșterea în continuare a mărimii grăunților, iar suprafața păstrează aspectul de ruptură strălucitoare intercristalină.

Epruvetele austenitizate prima oară la 1 300°C, după tratamentul termic format din călirea secundară și revenire în domeniul de temperaturi în care se desvoltă procese ce duc la manifestarea fragilității reversibile de revenire, prezintă un mod aproape similar de schimbare a aspectului suprafeței de rupere în funcție de temperatura de la care s-a efectuat călirea secundară. Deosebirea constă doar în faptul că suprafața de rupere

cu aspect fin apare, în acest caz, la epruvetele austenitizate secundar la temperaturi cuprinse între 1 000 şi 1 100°C.

Este evident că rezultatele studiului fractografic corespund celor ale cercetării metalografice.

Oţelul *D*, supus tratamentelor termice în condiţii similare celor în care au fost tratate şi celelalte oţeluri, prezintă un mod analog de modificare a granulaţiei austenitice în funcţie de temperaturile la care s-au efectuat operaţiile de călire.

De remarcat că barele austenitizate iniţial la 1 200°C prezintă,după a doua călire de la 840°C o granulaţie grosolană (fig. 7 *a—b*). Însă, marginile grăunţilor, precum şi apariţia unor limite de grăunţi în interiorul celor grosolani, arată că procesele ce au avut loc la transformarea de faze au influenţat mărimea grăuntelui de austenită, însă într-o măsură insuficientă pentru a fi înlăturate urmele supraîncălzirii. Austenita complet recristalizată şi relativ fină se observă după austenitizarea secundară la 900°C. După călirea secundară de la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 000°C, granulaţia austenitei rămîne fină (fig. 7 *c—e*). Aplicarea austenitizării la temperatura de 1 050°C determină creşterea grăuntelui de austenită (fig. 7 *f*).

Studiul microscopic al probelor austenitizate iniţial la 1 300°C prezintă urmele supraîncălzirii şi după austenitizarea secundară la 900°C, deşi într-o măsură foarte atenuată (fig. 8 *a—b*). Granulaţia austenitică este fină la probele austenitizate secundar între 900 şi 1 000°, ea manifestînd o uşoară tendinţă de creştere după călirea secundară de la 1 050°C.

Epruvetele din acest oţel prezintă pe suprafeţele de rupere o structură grăunţoasă. După călirea primară de la 1 200°C şi călirea secundară de la 850°C, suprafaţa de rupere are un aspect grăunţos, cu granule mari. Epruvetele călite a doua oară de la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 000°C au suprafaţa de rupere cu o structură grăunţoasă foarte fină şi mată. Suprafeţele de rupere ale epruvetelor încălzite a doua oară la temperaturi mai ridicate au aspect grăunţos, cu granule mari, ale căror dimensiuni cresc cu ridicarea temperaturii.

Epruvetele tratate termic după a doua schemă prezintă de asemenea o variaţie neobişnuită a aspectului suprafeţelor de rupere. În cazul acestora, granulaţia fină se constată în intervalul de temperaturi cuprins între 1 000 şi 1 100°C. După austenitizarea secundară la 850°C, suprafaţa de rupere are un aspect grăunţos cu granule mari, în care se intercalează granule cu aspect strălucitor. La temperaturi de încălzire secundară mai ridicate de 1 100°C, suprafeţele de rupere au un aspect grăunţos cu granule mari, cu luciu metalic.

Epruvetele din oţelul *E*, tratate termic după schema I au, după austenitizarea secundară la 840°C, o granulaţie reflectînd prezenţa la temperatură înaltă a unor grăunţi mari, conţinînd în interior limite fine ale unor noi grăunţi (fig. 9 *a—b*).

Intervalul austenitei recristalizate este cuprins între temperaturile de 900 şi 950°C. După încălzirea secundară la 1 000°C, se constată creşterea sensibilă a mărimii grăuntelui austenitic (fig. 9 *c—e*).

În urma austenitizării primare la 1 300°C și celei de-a doua încălziri la 840°C, grăuntele austenitic are dimensiuni excepțional de mari. În interiorul limitelor acestor grăunți se observă o rețea foarte fină (fig. 10 *a*). Microstructura probei călite secundar de la 900°C prezintă o modificare radicală a granulației austenitice, care devine foarte fină. Această granulație se constată și la epruvetele austenitizate secundar la temperaturi pînă la 1 000°C (fig. 10 *b—d*). La 1 050°C grăuntele de austenită are dimensiuni mari, reprezentînd astfel o modificare relativ rapidă a dimensiunilor sale (fig. 10 *e*).

Studiul fractografic al oțelului *E*, tratat termic după schema I, a arătat următoarele : aspectul suprafeței de rupere cu caracter grăunțos grosolan al epruvetelor călite a doua oară de la 840°C nu se mai observă la epruvetele călite secundar de la 900 și 950°C ; suprafața de rupere a acestora prezintă o granulație grăunțoasă fină, reflectînd structura mai fină a austenitei formate la aceste temperaturi. Epruvetele călite a doua oară de la temperaturi mai ridicate prezintă pe suprafața de rupere o structură grăunțoasă al cărei caracter grosolan se accentuează o dată cu creșterea temperaturii.

Pentru a se cerceta influența duratei de menținere la a doua austenitizare asupra dezvoltării fenomenului de recristalizare, o grupă de epruvete din oțelul *B* au fost tratate conform schemelor III și IV.

În figura 11 *a—d* se prezintă micrografiile probelor menținute la a doua austenitizare timp de două ore. Analiza acestor micrografii ne arată că, la 840°C, granulația este foarte fină. Limita superioară a intervalului este tot la temperatura de 950°C (fig. 11 *a—d*).

Prelungirea duratei de menținere la a doua austenitizare pînă la patru ore are un efect similar asupra mărimii grăuntelui austenitic (fig. 12 *a—c*).

ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Materialul experimental expus ne permite să facem unele considerații generale cu privire la modul de dezvoltare a fenomenului de recristalizare a austenitei în oțelul în prealabil încălzit la temperaturi foarte înalte.

În cadrul lucrării de față, viteza de încălzire a oțelului la a doua austenitizare a fost de circa 200°C/min. În urma utilizării acestei viteze de încălzire se constată că, în general, punctul de recristalizare a austenitei este situat în jurul temperaturii de 900°—950°C, austenitizarea primară fiind efectuată la temperatura de 1 300°C, iar menținerea la această temperatură fiind de 30 min.

Dacă prima încălzire s-a făcut la temperatura de 1 200°C cu același timp de menținere, temperatura de recristalizare se pare că se deplasează la limita inferioară.

Deci se constată că recristalizarea se produce și la viteze de încălzire de 150... 200°C/min, iar intervalul corespunzător de temperaturi este situat cu circa 100 — 150°C deasupra punctului Ac_3.

După Sadovski, Malîşev şi Sazonov [3], textura intergranulară secundară se manifestă deosebit de accentuat doar la viteze de încălzire de 2—3°C/min şi de 300°C/s. La viteze relativ nu prea mari (100—300°C/min), textura intergranulară secundară se manifestă slab [4], [11].

În urma cercetărilor noastre s-a stabilit însă că şi în acest caz are loc recristalizarea austenitei. Cum intervalul de recristalizare a austenitei apare situat la temperaturi mai joase faţă de poziţia corespunzătoare a acestui interval la viteze foarte mari şi foarte mici, se poate presupune că această poziţie este sensibil influenţată de viteza de încălzire la a doua austenitizare. Avînd în vedere faptul că prin variaţia vitezei de încălzire se oferă posibilitatea dezvoltării într-o măsură mai mare sau mai mică a proceselor de difuziune şi modificarea numărului germenilor de cristalizare, este posibil ca tocmai aceşti factori să determine, cel puţin în cazul oţelurilor studiate de noi, coborîrea intervalului de recristalizare.

În această ordine de idei, este interesant de menţionat şi observaţia lui Poliakova, care arată că mărirea duratei de menţinere la încălzirea pentru a doua călire deplasează intervalul de recristalizare la temperaturi mai joase [12]. Evident că micşorarea vitezei de încălzire a epruvetelor pînă la temperatura de menţinere se poate într-u cîtva asimila cu mărirea duratei de menţinere la diferite temperaturi în intervalul $Ac_1 - Ac_3$ şi deasupra acestui interval.

După Sazonov şi Zlatkina [4], s-ar putea emite, în legătură cu poziţia intervalului de recristalizare, o ipoteză care ni se pare foarte importantă, şi anume că acest interval, situat în cazul vitezei de încălzire între Ac_1 şi Ac_3 de 2°C/min la 1 050—1 100°C, ar putea fi deplasat la temperaturi mai joase prin creşterea vitezei de încălzire. Rezultatele noastre experimentale permit să susţinem această ipoteză. Probabil că, la viteze foarte mari de încălzire ($\sim$ 300°C/s), cînd transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ ar avea loc fără difuziune, mecanismul recristalizării ar fi deosebit de cel corespunzător vitezelor mici şi mijlocii şi intervalul de recristalizare ar fi din nou deplasat la temperaturi foarte ridicate (în jurul temperaturii de 1 100°C).

În ce priveşte temperatura de austenitizare primară, acest factor se pare că nu are o influenţă substanţială asupra poziţiei intervalului de recristalizare.

Apariţia unor urme izolate ale limitelor grăunţilor iniţiali de austenită, precum şi unele observaţii asupra aspectului suprafeţei de rupere, ne sugerează impresia că, în urma austenitizării secundare la temperatură mai ridicată, recristalizarea ar avea loc la limita superioară a intervalului constatat pentru viteza de 150—200°C/min, adică în jurul temperaturii de 950°C.

Însă ridicarea temperaturii de austenitizare primară determină la majoritatea oţelurilor cercetate de noi (*A*, *B*, *C* şi *E*) deplasarea limitei superioare a intervalului în care austenita păstrează o granulaţie fină spre temperaturi mai mari.

Mărirea duratei de menţinere la a doua încălzire tinde să deplaseze la temperaturi mai joase intervalul de recristalizare, în cazul nostru spre temperaturile de 850 ... 900°C. Aceeaşi constatare a făcut-o şi Polia-

FIGURILE 1 — 12

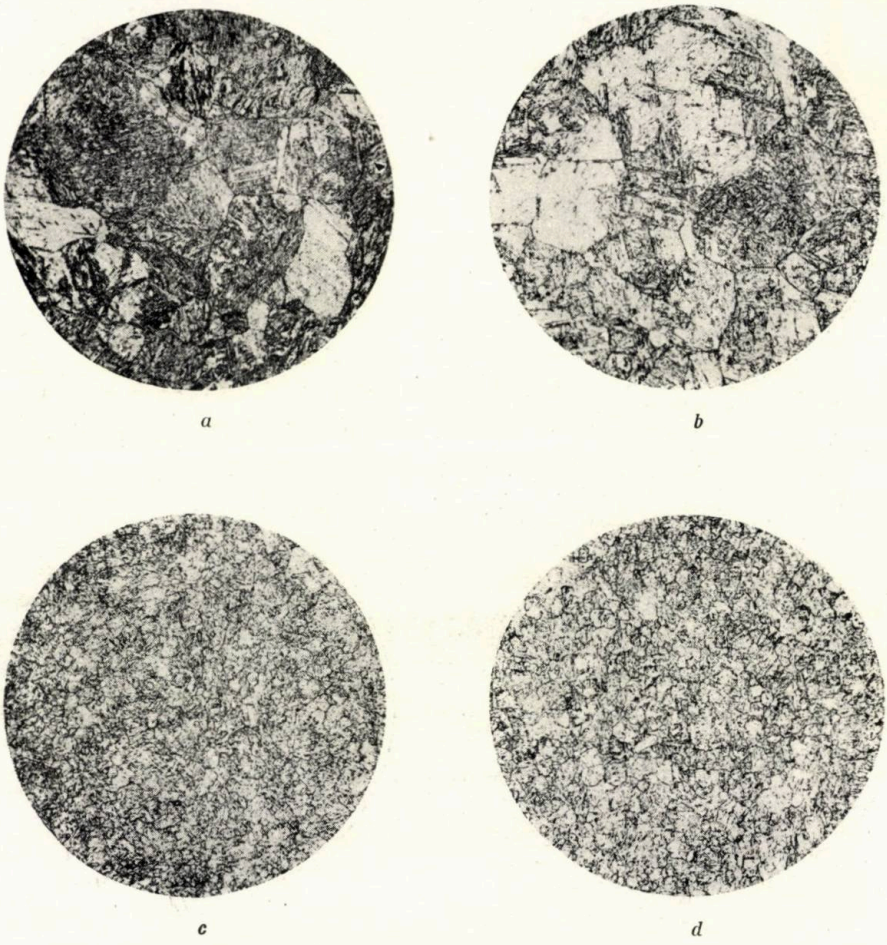
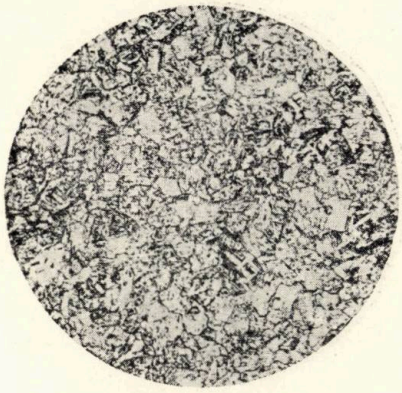
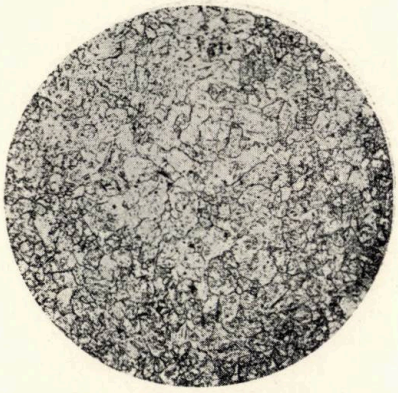


Fig. 1 *a* — *d*. — Micrografiile probelor din oţelul *A*, tratate termic conform schemei I (în text), după călirea secundară de la:

a — fără călire secundară; *b* — 840°C; *c* — 900°C; *d* — 950°C.
Atac cu soluţie de 2% acid picric în apă, la 45—50° C. × 100.



e



f

g

h

Fig. 1 *e* — *h*. — Micrografiile probelor din oțelul *A*, tratate termic conform schemei I (în text), după călirea secundară de la:

e — 1000°C; *f* — 1050°C; *g* — 1100°C; *h* — 1150°C.

Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45 — 50 °C. × 100.

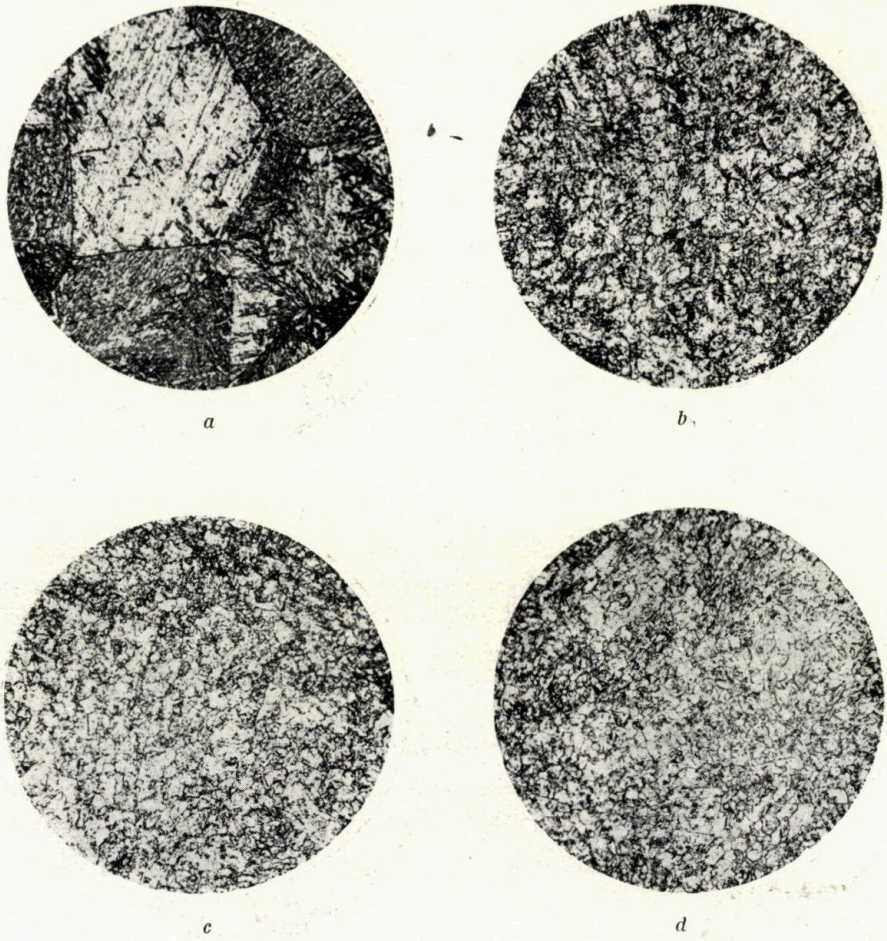
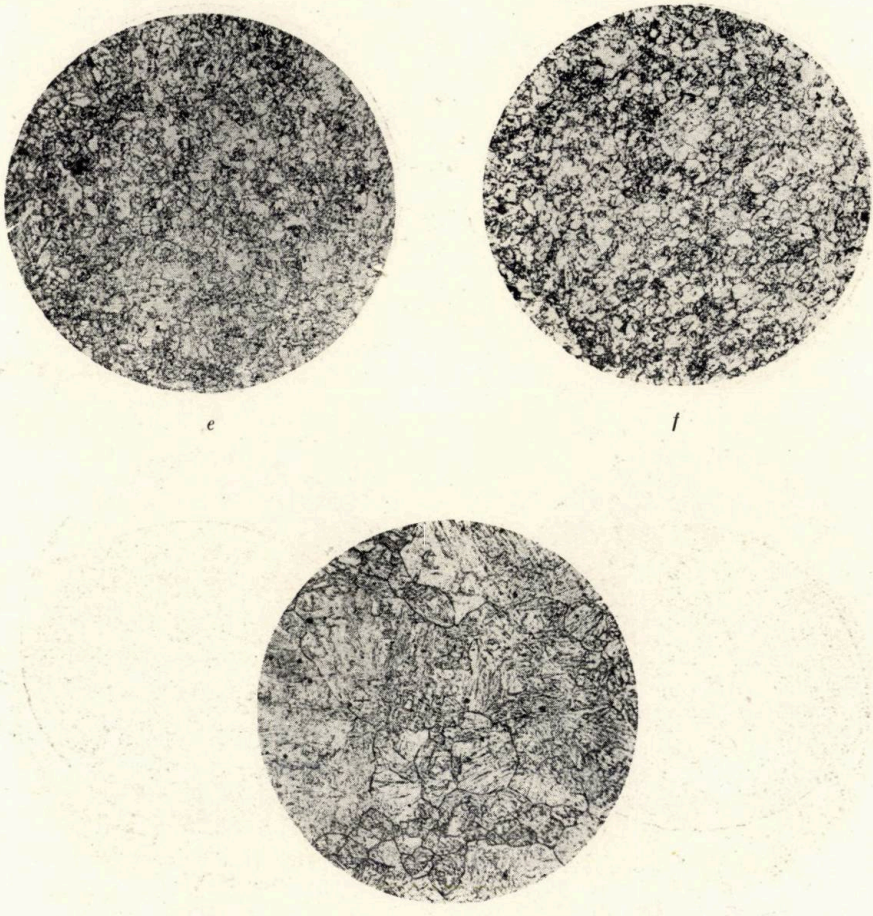


Fig. 2 *a*—*d*. — Micrografiile probelor din oţelul *A*, tratate termic conform schemei II (în text), după călirea secundară de la:

a — 840°C; *b* — 900°C; *c* — 950°C; *d* — 1000°C.
Atac cu soluţie de 2% acid picric în apă, la 45—50°C. × 100.



e *f*

g

Fig. 2 *e* — *g*. — Micrografiile probelor din oţelul *A*, tratate termic conform schemei II (în text), după călirea secundară de la:

e — 1050°C; *f* — 1100°C; *g* — 1150°C.
Atac cu soluţie de 2% acid picric în apă, la 45—50° C. × 100.

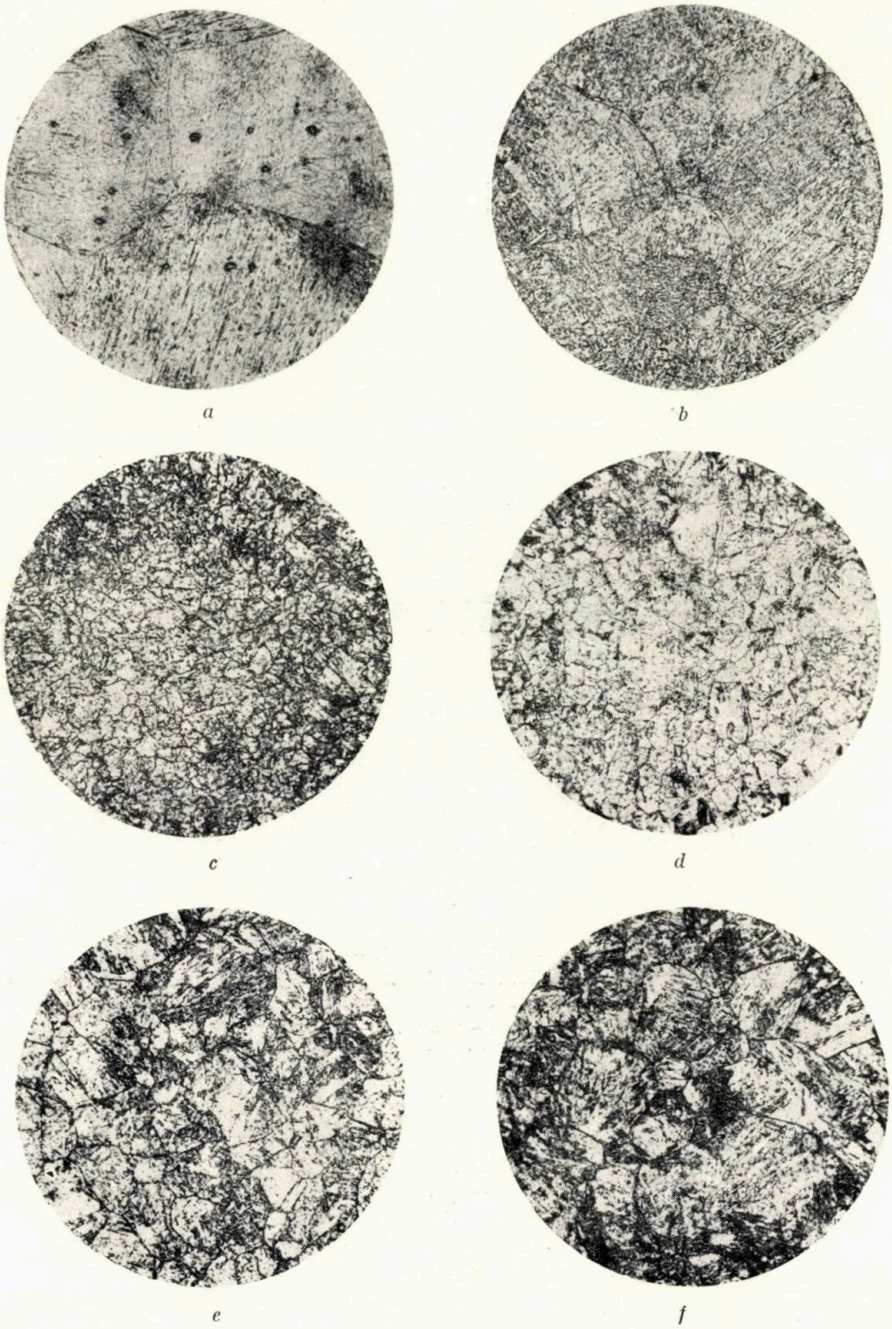


Fig. 3. — Micrografiile probelor din oțelul *B*, tratate termic conform schemei I (în text), după călirea secundară de la:

a — fără călire secundară; *b* — 840°C; *c* — 900°C; *d* — 950°C; *e* — 1000°C; *f* — 1050°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45–50° C. × 100.

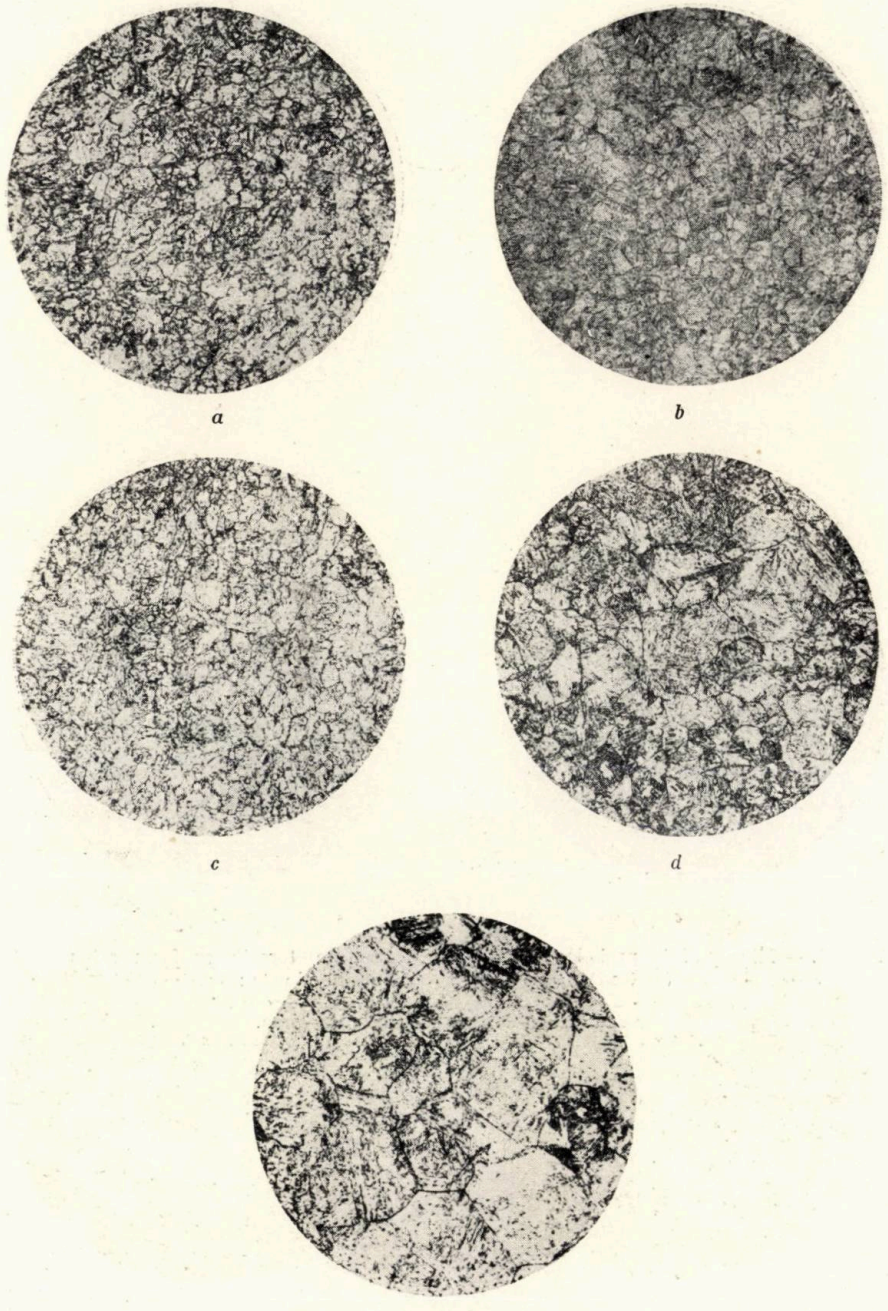


Fig. 4. — Micrografiile probelor din oțelul *B*, tratate termic conform schemei II (în text), după călirea secundară de la:

a — 900°C; *b* — 950°C; *c* — 1000°C; *d* — 1050°C; *e* — 1100°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45—50°C. × 100.

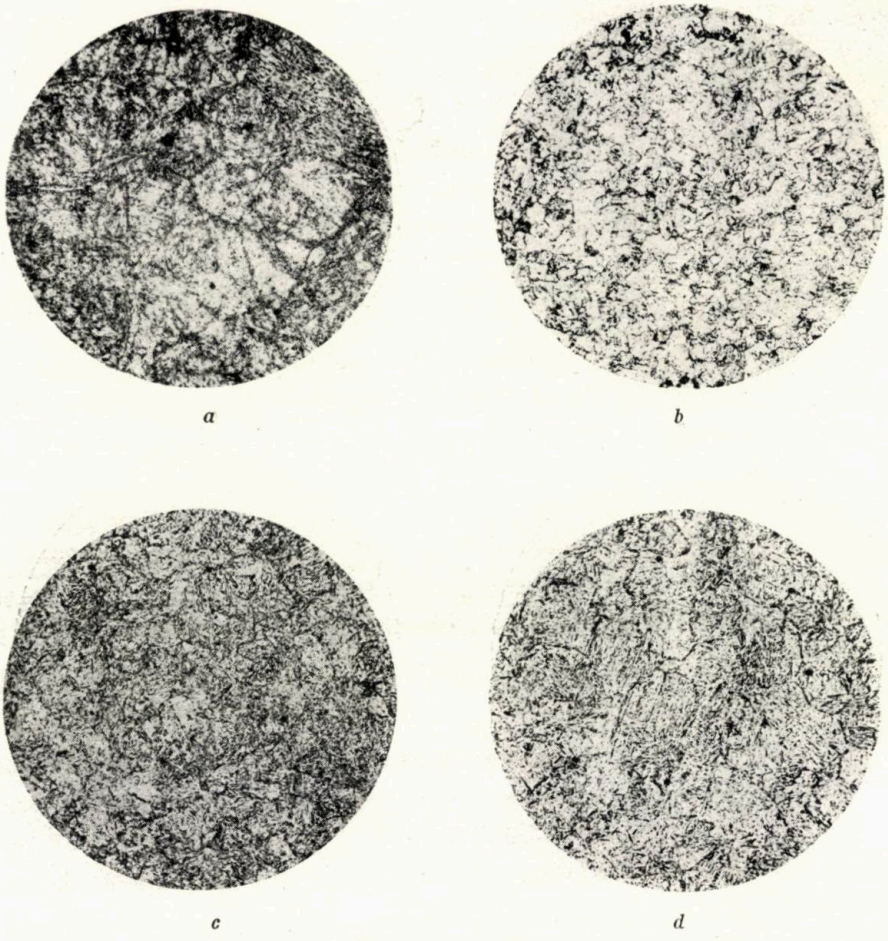


Fig. 5. — Micrografiile probelor din oțelul *C*, tratate termic conform schemei I (în text), după călirea secundară de la :

a — 840°C ; *b* — 900°C ; *c* — 1050°C ; *d* — 1100°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă × 100.

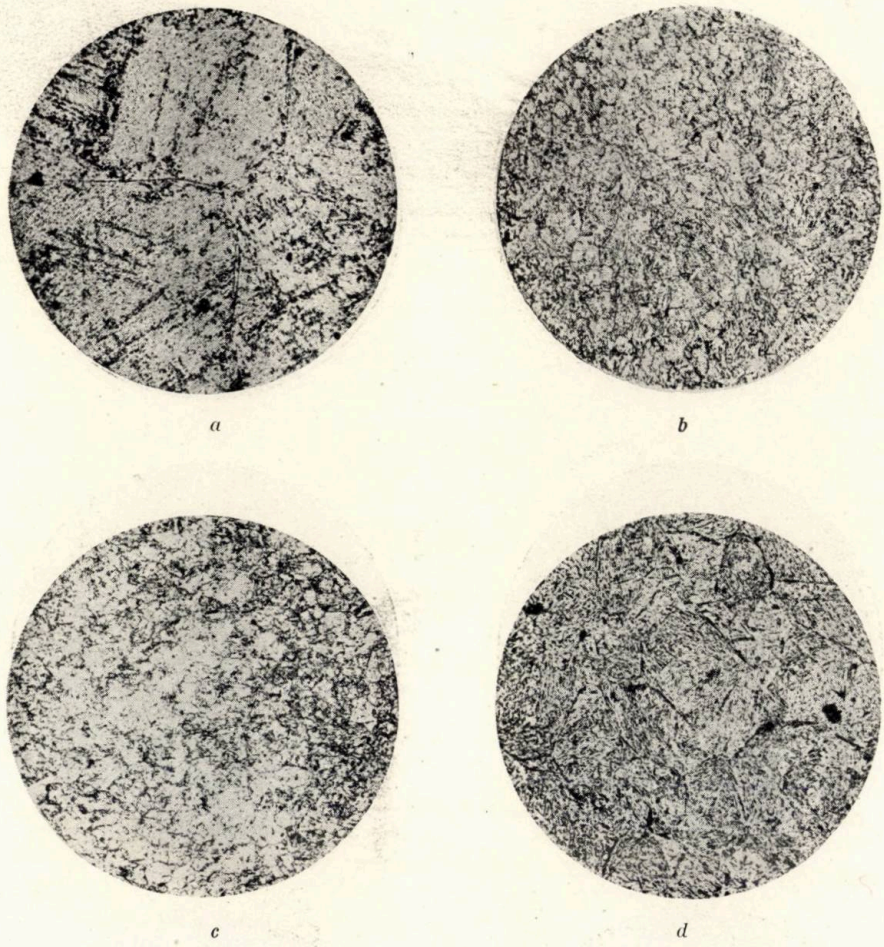


Fig. 6. — Micrografiile probelor din oțelul *C*, tratate termic conform schemei II (în text), după călirea secundară de la:

a — 840°C; *b* — 900°C; *c* — 1100°C; *d* — 1150°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45—50°C. × 100.

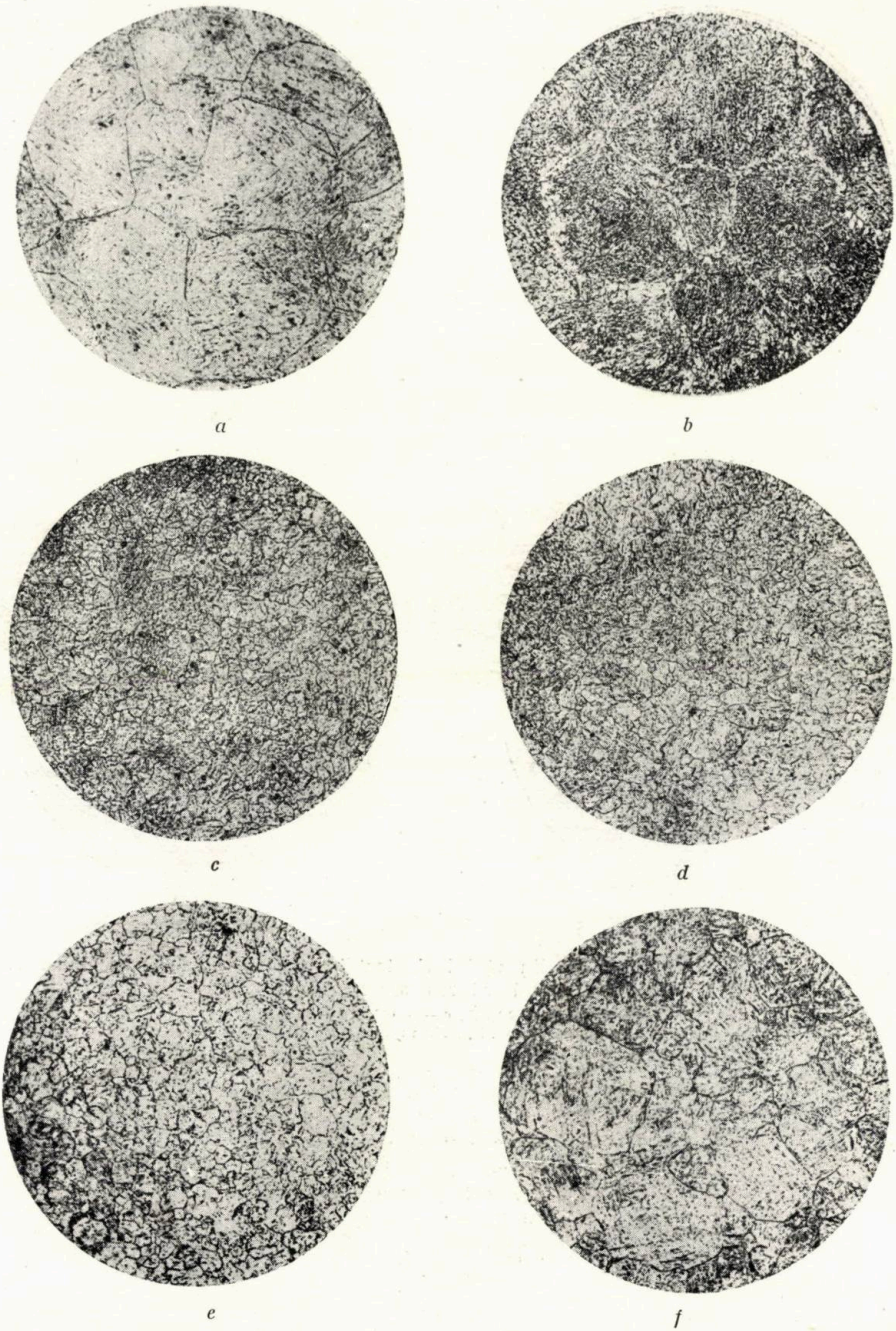


Fig. 7. — Micrografiile probelor din oţelul *D*, tratate termic conform schemei I (în text), după călirea secundară de la:

a — fără călire secundară; *b* — 840°C; *c* — 900°C; *d* — 950°C; *e* — 1000°C; *f* — 1050°C.
Atac cu soluţie de 2% acid picric în apă, la 45—50°C. × 100.

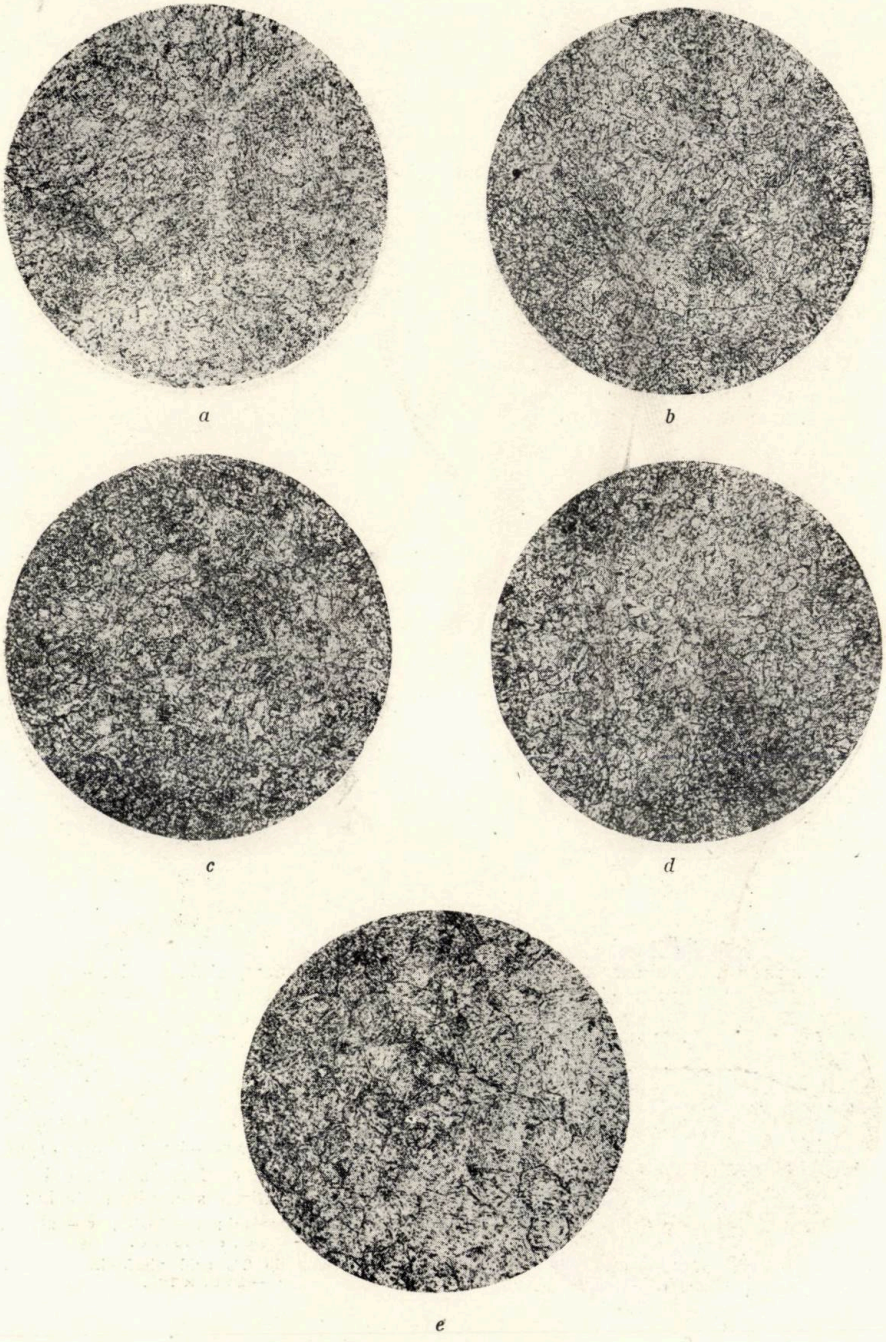
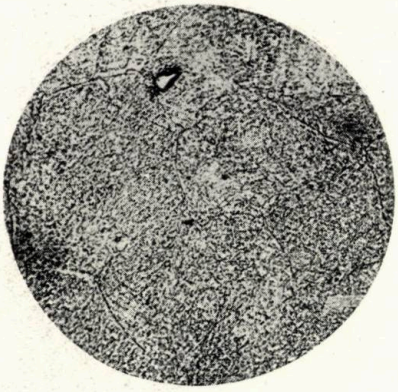
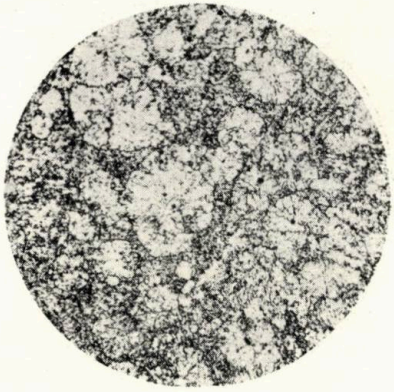


Fig. 8. — Micrografiile probelor din oţelul *D*, tratate termic conform schemei II (în text), după călirea secundară de la:

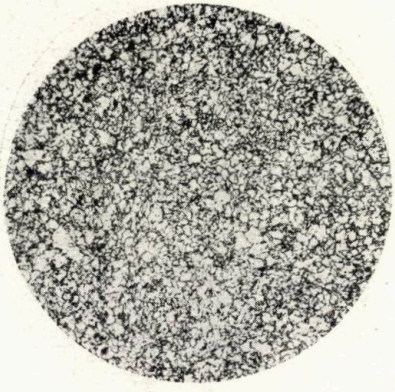
a — 840°C; *b* — 900°C; *c* — 950°C; *d* — 1000°C; *e* — 1050°C.
Atac cu soluţie de 2% acid picric în apă, la 45—50°C. × 100.



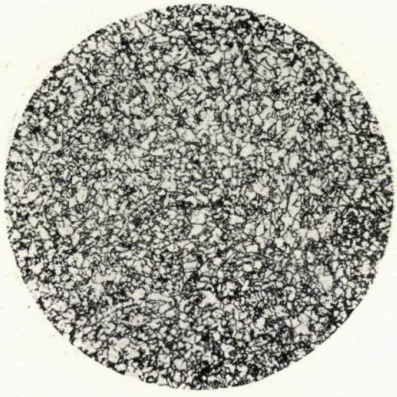
a



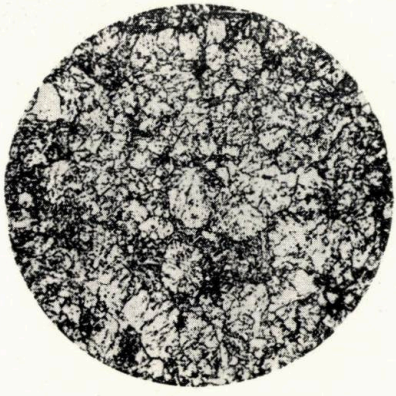
b



c



d

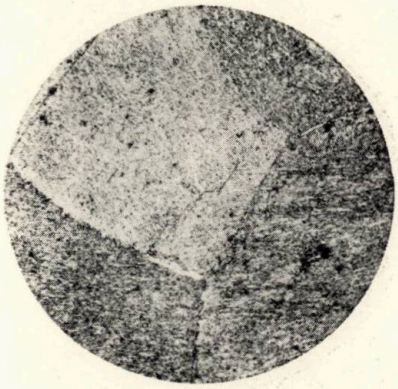


e

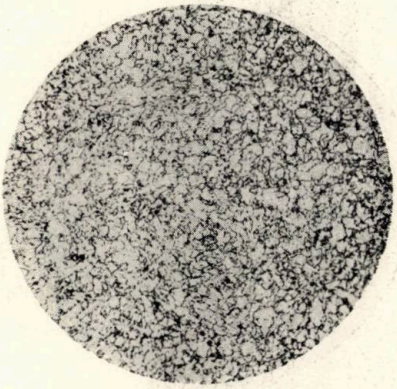
Fig. 9. — Micrografiile probelor din oțelul *E*, tratate termic conform schemei I (în text), după călirea secundară de la:

a — fără călire secundară; *b* — 840°C; *c* — 900°C; *d* — 950°C; *e* — 1000°C.

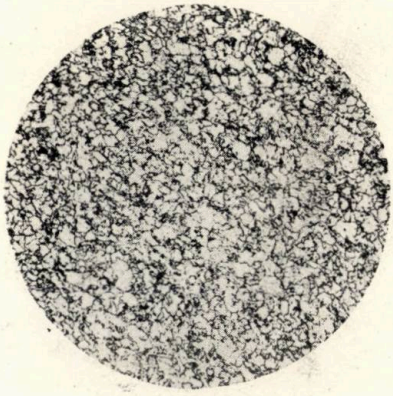
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45 — 50°C. × 100.



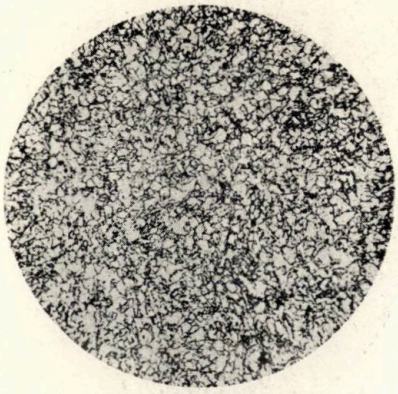
a



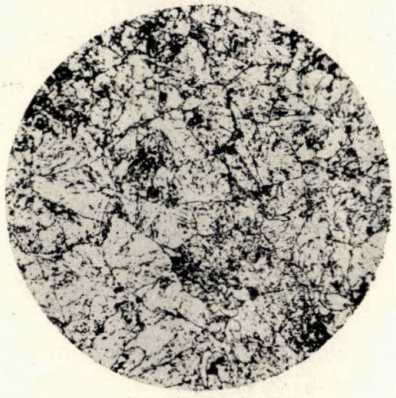
b



c



d



e

Fig. 10. — Micrografiile probelor din oțelul *E*, tratate termic conform schemei II (în text), după călirea secundară de la: *a* — 840°C, *b* — 900°C; *c* — 950°C; *d* — 1000°C; *e* — 1050°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45 — 50°C. × 100.

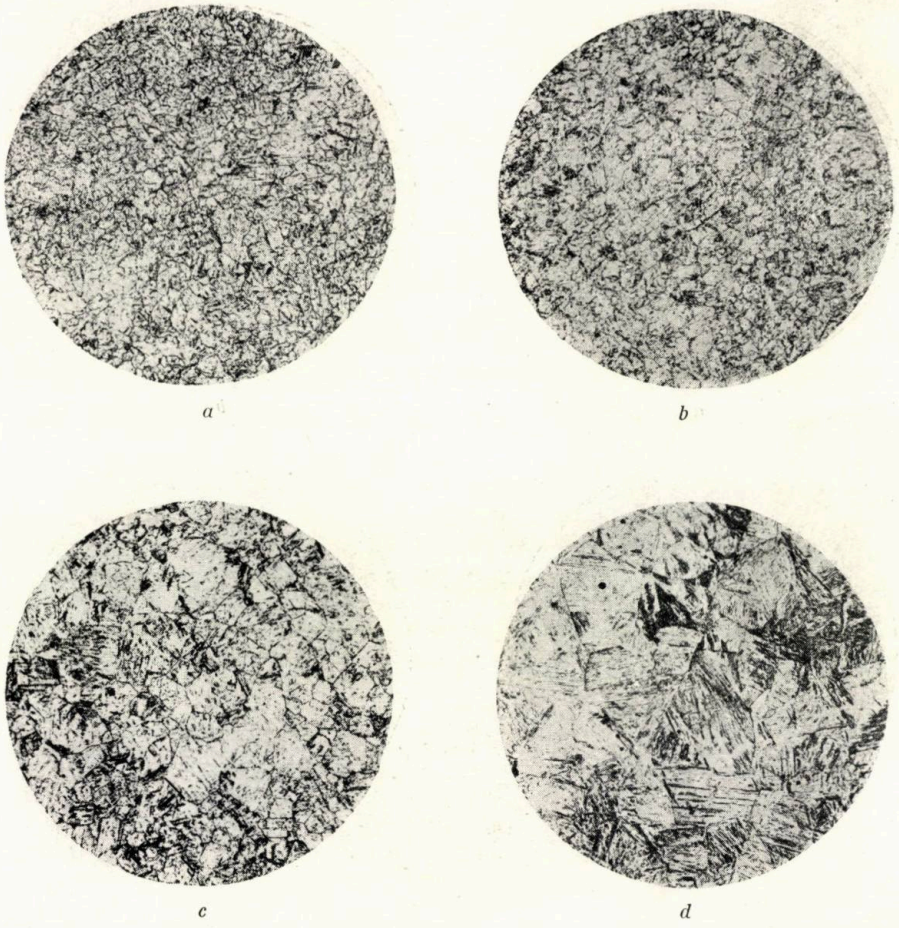


Fig. 11. — Micrografiile probelor din oțelul *B*, tratate termic conform schemei III (în text), după călirea secundară de la :

a — 840°C ; *b* — 950°C ; *c* — 1000°C ; *d* — 1050°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45 — 50°C. × 100.

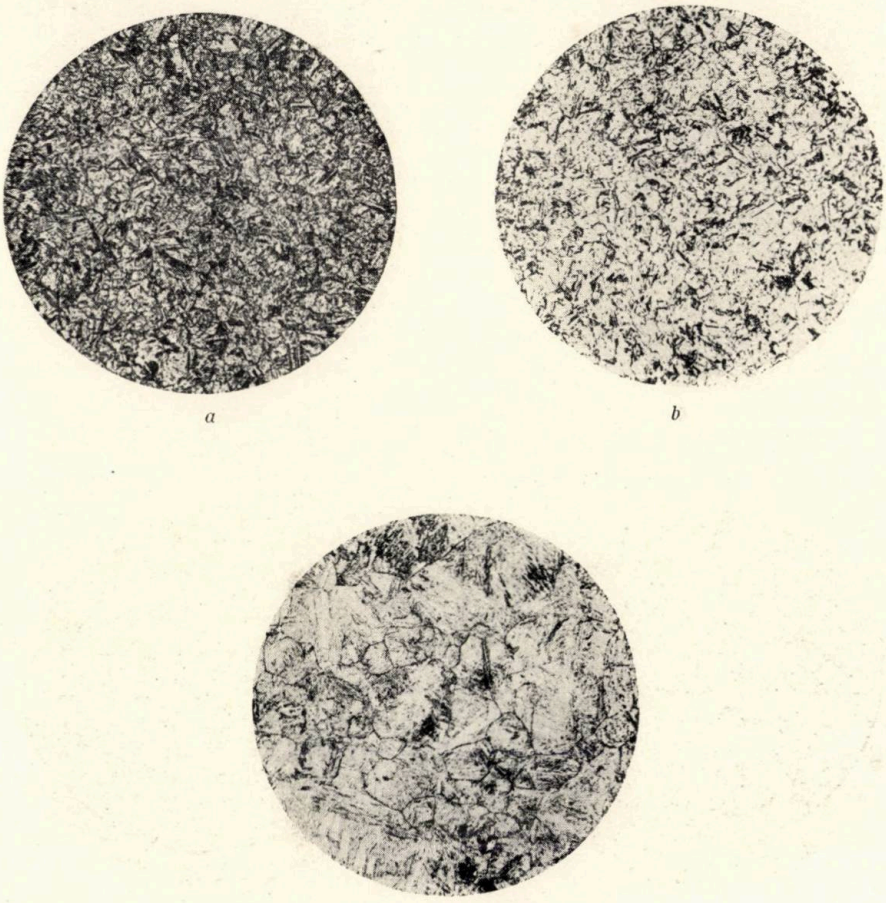


Fig. 12. — Micrografiile probelor din oțelul *B*, tratate termic conform schemei IV (în text), după călirea secundară de la:

a — 840°C; *b* — 950°C; *c* — 1000°C.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă, la 45 — 50°C. × 100.

k o v a, cercetările sale fiind efectuate pe un oțel cu 0,36% C, 1,6% Cr și 3,13% Ni [12].

Cercetările noastre au fost efectuate pe oțeluri cu conținut variabil de carbon, mangan, crom și molibden. Variația conținutului de aceste elemente (în limite relativ restrînse) nu a determinat vreo modificare sensibilă a poziției intervalului de recristalizare, care, pentru toate oțelurile folosite și cu viteza de încălzire utilizată, este situat între 900 și 950°C.

În cadrul lucrării de față nu ne-am propus ca obiectiv principal să studiem influența elementelor de aliere asupra fenomenului de recristalizare a austenitei. Limitele înguste în care se modifică conținutul acestor elemente, evident, nu ne permite să tragem concluzii cu privire la influența acestora asupra acestei transformări.

Totuși, materialul experimental prezentat ne indică, că cel puțin în cazul variației conținutului de carbon și de elemente de aliere în limite restrînse, modificarea acestora nu afectează poziția intervalului de recristalizare.

Însă, comparînd limitele superioare ale intervalelor de temperaturi în care austenita își menține după recristalizare o granulație fină, se observă că manganul și mai ales molibdenul determină deplasarea acestei limite la temperaturi mai ridicate. Astfel, comparînd limita superioară a acestui interval al oțelului *B*, cu limita intervalului cu granulația fină a oțelului *A*, se constată că mărirea conținutului de mangan de la 0,60 la 1,08% cauzează o deplasare cu 50°C a acestei limite la temperaturi mai mari. O constatare similară se poate face prin compararea limitelor superioare corespunzătoare oțelului *B* și oțelului *C*. Mărirea conținutului de molibden de la 0,15 la 0,26% determină urcarea cu 50°C a limitei superioare a intervalului cu granulație fină a austenitei.

Modificarea granulației austenitice, după a doua încălzire, în funcție de temperatură nu are nimic comun cu modificarea acestei granulații după prima încălzire la diferite temperaturi deasupra lui Ac_3. Aceasta apare evident din compararea datelor din tabloul 2 cu rezultatele cercetării metalografice ale epruvetelor supuse călirii duble.

Rezultatele experimentale permit să se stabilească că oțelul cu conținut mic și mediu de carbon, aliat cu cantități relativ mici de mangan, molibden și crom, corespunzător standardului romînesc STAS 792-49 (20MoC12, 33MoC11, 41MoC11), supraîncălzit în urma unei călири de la temperatură foarte înaltă (1 200—1 300°C), poate fi regenerat printr-o a doua călire de la temperaturi cuprinse între 900 și 1 000°C. O concluzie similară s-a stabilit pentru oțelul de marca 40MC11 și de marca OLC45.

CONCLUZII

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate și a analizei acestora se pot stabili următoarele concluzii :

1. Procesele de recristalizare a austenitei în oțelul în prealabil supaîncălzit au loc și în cazul vitezelor de încălzire nu prea mari (150—200°Cr/min) la a doua austenitizare. În acest caz, recristalizarea austenitei se constată la temperaturile de 900—950°C.

2. Austenita recristalizată, cu granulaţia fină, îşi conservă această granulaţie într-un interval larg de temperaturi, aproximativ între 900 şi 1 050°C.

3. Ridicarea temperaturii la prima încălzire, de la 1 200 la 1 300°C, determină deplasarea intervalului cu granulaţie fină a austenitei la temperaturi mai mari (de la 950—1 000°C la 1 000—1 100C).

4. Prelungirea timpului de menţinere la a doua încălzire coboară intervalul de temperaturi în care are loc recristalizarea austenitei în prealabil supraîncălzită.

5. Nu s-a constatat nici o relaţie între modificarea granulaţiei austenitice în funcţie de temperatura de încălzire obişnuită şi modificarea ei în funcţie de temperatura la care s-a efectuat austenitizarea oţelului supraîncălzit înainte de a doua călire.

6. Structura oţelului corespunzător indicaţiilor standardului STAS 792-40 (20MoC12, 33MoC11, 41MoC11) şi mărcilor 40MC11 şi OLC45, supraîncălzit printr-o călire de la temperatură foarte înaltă (1 200—1 300°C), poate fi regenerată printr-o a doua călire de la temperaturi cuprinse între 900 şi 1 000°C.

Primită la redacţie la data de 28 aprilie 1959

О ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АУСТЕНИТА ПЕРЕГРЕТОЙ СТАЛИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы поставили себе целью исследовать явление перекристаллизации аустенита в предварительно перегретой стали в результате закалки от слишком высокой температуры.

В качестве материала для исследования были использованы четыре конструкционные, низколегированные хромомарганцевомолибденовые стали и обыкновенная углеродистая сталь с 0,45% С.

Соответствующие прутки были предварительно подвергнуты перегреву при температуре 1200 и соответственно 1300°С. Были использованы четыре схемы термической обработки.

Исследовалось влияние температуры первичной аустенитизации и продолжительности вторичной аустенитизации на положение интервала перекристаллизации аустенита (точка *b* Чернова) в предварительно перегретой стали.

Проведенные исследования позволили установить положение интервала перекристаллизации в рассматриваемых сталях. Для скорости нагрева, равной 150—200°С/мин при вторичной аустенитизации было установлено, что этот интервал находится в пределах от 900 до 950° С, независимо от химического состава стали. Мелкозернистый перекристаллизованный аустенит сохраняет данную величину зерен в широком интер-

вале температур, примерно от 900 до 1 050° С. Повышение температуры аустенитизации от 1 200 до 1 300° С приводит к перемещению интервала перекристаллизованного аустенита в область более высоких температур (от 950—1050 °С до 1050—1100 °С). Увеличение продолжительности выдержки при вторичном нагреве приводит к понижению положения этого интервала. Между изменениями величины зерен при вторичной аустенитизации и ее изменениями при первом нагреве не было найдено никакой зависимости.

Полученные результаты доказывают возможность исправления структуры стали STAS 792—49 (20MoC12, 33MoC11, 41MoC11) и стали марок OLC45 и 40MC11, перегретых при закалке от слишком высокой температуры (1 200—1 300° С), путем повторной закалки от температур в пределах 900—1 000° С.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микрографии образцов стали А, подвергнутых термической обработке по схеме I (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — без вторичной закалки; *b* — 840°С; *c* — 900°С; *d* — 950°С; *e* — 1 000°С; *f* — 1 050°С; *g* — 1 100°С; *h* — 1 150°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. ×100.

Рис. 2. — Микрографии образцов стали А, подвергнутых термической обработке по схеме II (в тексте), после вторичной закалки от: *a* — 840°С; *b* — 900°С; *c* — 950°С; *d* — 1 000°С; *e* — 1 050°С; *f* — 1 100°С; *g* — 1 150°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. × 100.

Рис. 3. — Микрографии образцов стали В, подвергнутых термической обработке по схеме I (в тексте) после вторичной закалки от: *a* — без вторичной закалки; *b* — 840°С; *c* — 900°С; *d* — 950°С; *e* — 1 000°С; *f* — 1 050°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. × 100.

Рис. 4. — Микрографии образцов стали В, подвергнутых термической обработке по схеме II (см. текст) после вторичной закалки от: *a* — 900°С; *b* — 950°С; *c* — 1 000°С; *d* — 1 050°С; *e* — 1 100°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. × 100.

Рис. 5. — Микрографии образцов стали С, подвергнутых термической обработке по схеме I (см. текст) после вторичной закалки от : *a* — 840°С; *b* — 900°С; *c* — 1 050°С; *d* — 1 100°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. ×100.

Рис. 6. — Микрографии образцов стали С, подвергнутых термической обработке по схеме II (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — 840°С; *b* — 900°С; *c* — 1 100°С; *d* — 1 150°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. × 100.

Рис. 7. — Микрографии образцов стали D, подвергнутых термической обработке по схеме I (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — без вторичной закалки; *b* — 840°С; *c* — 900°С; *d* — 950°С; *e* — 1 000°С; *f* — 1 050°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. × 100.

Рис. 8. — Микрографии образцов стали D, подвергнутых термической обработке по схеме II (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — 840°С; *b* — 900°С; *c*—950°С; *d* — 1 000°С; *e* — 1 050°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45 — 50°С. ×100.

Рис. 9. — Микрографии образцов стали Е, подвергнутых термической обработке по схеме I (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — без вторичной закалки; *b*—840°С *c* — 900°С; *d* — 950°С; *e* — 1 000°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. ×100.

Рис. 10. — Микрографии образцов стали Е, подвергнутых термической обработке по схеме II (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — 840°С; *b* — 900°С; *c* — 950°С; *d* — 1 000°С; *e* — 1 050°С. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45—50°С. ×100.

Рис. 11. — Микрографии образцов стали B, подвергнутых термической обработке по схеме III (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — 840°C; *b* — 950°C; *c* — 1 000°C; *d* — 1 050°C. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты, при 45—50°C. ×100.

Рис. 12. — Микрографии образцов стали B, подвергнутых термической обработке по схеме IV (см. текст), после вторичной закалки от: *a* — 840°C; *b* — 950°C; *c* — 1 000°C. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты при 45 — 50°C. × 100.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA RECRISTALLISATION DE L'AUSTÉNITE DANS L'ACIER SURCHAUFFÉ

RÉSUMÉ

Les auteurs se sont proposés d'étudier le phénomène de la recristallisation de l'austénite dans l'acier initialement surchauffé, par suite d'une trempe partant d'une température trop élevée.

Les recherches ont porté sur quatre aciers de construction faiblement alliés — au manganèse, moliybdène, chrome — et un acier carbone à 0,45 % C.

Les barres constituant les échantillons ont été initialement surchauffées à 1 200 et respectivement, 1 300°C. Quatre schémas de traitement thermique ont été appliqués.

Les auteurs ont étudié l'influence de la température d'austénitisation primaire et de la durée du maintien pour l'austénitisation secondaire, sur la position de l'intervalle de recristallisation de l'austénite (point *b* de Tchernov) dans l'acier préalablement surchauffé.

Les recherches effectuées ont permis d'établir la position de l'intervalle de recristallisation dans les aciers étudiés. Pour une vitesse de chauffage de 150 à 200°C/min à la seconde austénitisation, il a été établi que cet intervalle est situé entre 900 et 950°C, quelle que soit la composition chimique de l'acier. L'austénite recristallisée, à granulation fine, conserve cette finesse de grain à l'intérieur d'un large intervalle de températures, entre 900 et 1 050°C environ. L'élévation de la température d'austénitisation, de 1 200 à 1 300°C, détermine le déplacement de l'intervalle de l'austénite recristallisée à des températures plus élevées (de 950—1 050°C à 1 000—1 100°C). La prolongation de la durée du traitement au deuxième chauffage fait baisser la position de cet intervalle. Nulle relation n'a été constatée entre les modifications des dimensions du grain à la deuxième austénitisation et ses modifications au premier chauffage.

Les résultats obtenus prouvent la possibilité de régénérer les aciers correspondant au standard roumain STASS 792-49 (20 MoC 12, 33 MoC 11, 41 MoC 11) et des aciers OLC 45 et 40 MC 11, surchauffés, par une trempe à une température très élevée (1 200 à 1 300°C), en effectuant une seconde trempe à des températures comprises entre 900 et 1 000°C.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Micrographies des échantillons d'acier A, soumis à un traitement thermique suivant le schéma I (voir le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) sans trempe secondaire ; *b*) 840°C ; *c*) 900°C ; *d*) 950°C ; *e*) 1 000°C ; *f*) 1 050°C ; *g*) 1 100°C ; *h*) 1 150°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 2. — Micrographies des échantillons d'acier A, soumis à un traitement thermique suivant le schéma II (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C ; *e*) 1 050°C ; *f*) 1 100°C ; *g*) 1 150°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 3. — Micrographies des échantillons d'acier B, soumis à un traitement thermique suivant le schéma I (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) sans trempe secondaire ; *b*) 840°C ; *c*) 900°C ; *d*) 950°C ; *e*) 1 000°C ; *f*) 1 050°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 4. — Micrographies des échantillons d'acier B, soumis à un traitement thermique suivant le schéma II (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 900°C ; *b*) 950°C ; *c*) 1 000°C ; *d*) 1 050°C ; *e*) 1 100°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 5. — Micrographies des échantillons d'acier C, soumis à un traitement thermique suivant le schéma I (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 900°C ; *c*) 1 050°C ; *d*) 1 100°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 6. — Micrographies des échantillons d'acier C, soumis à un traitement thermique suivant le schéma II (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 900°C ; *c*) 1 100°C ; *d*) 1 150°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 7. — Micrographies des échantillons d'acier D, soumis à un traitement thermique suivant le schéma I (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) sans trempe secondaire ; *b*) 840°C ; *c*) 900°C ; *d*) 950°C ; *e*) 1 000°C ; *f*) 1 050°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 8. — Micrographies des échantillons d'acier D, soumis à un traitement thermique suivant le schéma II (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C ; *e*) 1 050°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 9. — Micrographies des échantillons d'acier E, soumis à un traitement thermique suivant le schéma I (v. le texte romain), après trempe secondaire à : *a*) sans trempe secondaire ; *b*) 840°C ; *c*) 900°C ; *d*) 950°C ; *e*) 1 000°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 10. — Micrographies des échantillons d'acier E, soumis à un traitement thermique suivant le schéma II (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C ; *e*) 1 050°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 11. — Micrographies des échantillons d'acier B, soumis à un traitement thermique suivant le schéma III(v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 950°C ; *c*) 1 000°C ; *d*) 1 050°C. Attaque à l'acide picrique 2%, dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

Fig. 12. — Micrographies des échantillons d'acier B, soumis à un traitement thermique suivant le schéma IV (v. le texte roumain), après trempe secondaire à : *a*) 840°C ; *b*) 950°C ; *c*) 1 000°C. Attaque à l'acide picrique 2% dans l'eau, à 45—50°C ; 100 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. Д. К. ЧЕРНОВ, *Наука о металлах*. Металлургиздат, Москва, 1950.
2. В. Д. САДОВСКИЙ, Сборник *Проблемы металловедения и термической обработки*. Машгиз, Москва, 1956, 53—62.
3. В. Д. САДОВСКИЙ, К. А. МАЛЫШЕВ, Б. Г. САЗОНОВ, Труды Института Физики Металлов, **7**, 3—19 (1956).
4. Б. Г. САЗОНОВ, А. С. ЗЛАТКИНА, Труды Института Физики Металлов, **17**, 20 — 40 (1956).

5. В. Д. САДОВСКИЙ, Труды Института Физики Металлов, 20, 303 — 310 (1958).
6. G. WASSERMAN, Mitteilungen K. W. Institut für Eisenforschung, 1953, 11.
7. H. BORCHERS, A. SCHÄFER, Zeitschrift für Metallkunde, **47**, *6*, 382—389.
8. Я. Р. РАУЗИН, Металловедение и обработка металлов, *8*, 14—17 (1958).
9. B. C. WOODFINE, Journal, Iron and Steel Institute, **173**, *3*, 240—255 (1953).
10. С. Ф. ЮРЬЕВ, З. И. КУЗНИЦИНА, Физика металлов и металловедение, **3**, *2*, 282—291 (1956).
11. Б. Г. САЗОНОВ, ДАН СССР, **93**, *5*, 817—820 (1953).
12. А. М. ПОЛЯКОВА, Труды Института Физики Металлов, *17*, 67—71 (1956).

CARACTERISTICI SEMICONDUCTOARE LA ALIAJELE CADMIU-STIBIU

DE

MARIUS PROTOPOPESCU, DOLPHI DRIMER şi EMERIC FOKT

Pe lîngă semiconductorii elementari (germaniul, siliciul, seleniul etc.) care s-au impus în multiple domenii ale tehnicii moderne, în ultimul timp capătă o importanţă în continuă extindere fazele intermetalice cu proprietăţi semiconductoare [1]. Dintre acestea, compuşii stibiului, bismutului şi telurului cu diferite metale prezintă un interes deosebit pentru construirea de baterii termoelectrice, termo- şi fotorezistenţe, necesare valorificării directe a energiei termice sau în diferite dispozitive de automatizare. În plus aceste categorii de semiconductori prezintă avantajul că se pot realiza pe bază de materii prime indigene şi în mod economic.

În acest sens, lucrarea prezentă îşi propune să continue studiul aliajelor stibiului cu metalele bivalente grele, adică din clasa semiconductorilor de tip $A^{II}B^{V}$, referindu-se în special la aliajele cadmiu-stibiu. Aliajele zinc-stibiu au făcut obiectul unei lucrări anterioare [2], în care era descrisă tehnologia de obţinere, punîndu-se în evidenţă caracteristicile semiconductoare ale compusului SbZn. Ciclul acestor lucrări urmăreşte să stabilească premisele trecerii la studiul semiconductorilor ternari şi complecşi care să întrunească asociaţii optime de proprietăţi în vederea introducerii lor în practică.

1. DIAGRAMA DE ECHILIBRU ŞI STRUCTURA ALIAJELOR

Primele cercetări asupra diagramei de echilibru a sistemului cadmiu-stibiu se datoresc lui N. S. Kurnacov şi N. S. Konstantinov [3], [4], precum şi lui W. Treitschke [5]. S-a stabilit că diagrama prezintă un dublu aspect, datorit existenţei a doi compuşi diferiţi : CdSb stabil şi Cd_3Sb_2 metastabil. După datele recente din lucrarea lui M. Hansen [6], aceştia corespund compoziţiilor indicate în tabela 1.

Tabela 1

Compuşii definiţi din sistemul cadmiu-stibiu

Compus	Sb% în greutate	Sb% în atomi	Temperatura de topire sau descompunere
CdSb	52,00	50,0	456°C
Cd_3Sb_2	41,93	40,0	420°C

Conform diagramei de echilibru, reprodusă în figura 1, faza Cd_3Sb_2 apare ca fiind metastabilă în întreg intervalul de temperaturi şi compoziţii. Numai în anumite condiţii de subrăcire poate să cristalizeze ca fază primară. Stabilizarea poate avea loc prin descompunerea ulterioară conform reacţiilor

$$Cd_3Sb_2 = 2\ CdSb + Cd \text{ (între 0 şi 40 \% at. Sb)}$$

sau $$Cd_3Sb_2 + Sb = 3\ CdSb \text{ (între 40 şi 100 \% at. Sb).}$$

Elaborarea aliajelor cadmiu-stibiu de compoziţie prestabilită, prezintă o serie de dificultăţi din cauza diferenţelor dintre temperaturile de

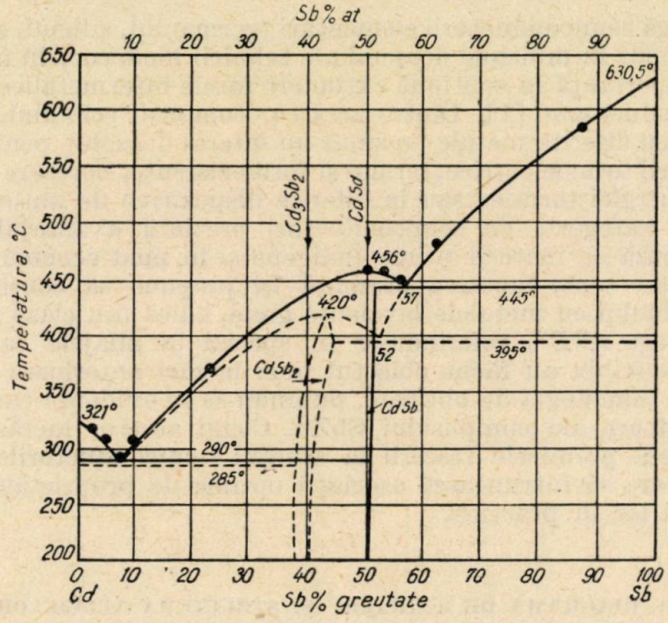


Fig. 1. — Diagrama de echilibru stabil şi metastabil a sistemului cadmiu-stibiu.

topire ale componenţilor, precum şi datorită volatilităţii şi reactivităţii cadmiului.

Astfel temperatura de topire a cadmiului pur este de 320,9°C, în timp ce temperatura de topire a stibiului este de 630,5°C. Deşi temperatura

de fierbere a cadmiului în condiţii normale este de 767°C, totuşi chiar la temperaturi mult mai joase el emană vapori de culoare galbenă închisă. Tensiunea de vapori a metalului în funcţie de temperatură are valorile indicate în tabela 2 [7].

Tabela 2

Tensiunile de vapori ale cadmiului metalic la diferite temperaturi

Temperatura, °C	300	367	473	495	570,8	653,8	706,7	767,3	792,6	833	934	1 101
Tensiunea de vapori mm col. Hg	0,050	0,478	9,23	12,36	51,81	182,4	371,3	760	1 000	1 505	3 230	10 588

Din aceste date se observă că la presiuni scăzute sub 1 mm col. Hg cadmiul fierbe la 393°C, deci alierea directă cu stibiul este imposibilă fără un anumit procent de cadmiu sublimat, care se poate ridica pînă la 5%.

Pe de altă parte cadmiul, fiind strîns înrudit cu zincul, are din punct de vedere chimic o comportare analoagă. El se combină cu oxigenul chiar înainte de topire, iar vaporii lui pot arde formînd oxid de cadmiu (CdO) stabil şi greu fuzibil. Numai în anumite condiţii sub 300°C acesta poate ceda oxigen care afectează o nouă cantitate de metal trecînd în protoxid de cadmiu (Cd_2O).

Pînă la 400°C cadmiul este inert faţă de azot, dar la temperaturi mai ridicate pot rezulta nitruri pulverulente de tip Cd_3N_2 şi $Cd(N_3)_2$, instabile.

Stibiul se oxidează intens în aer la temperaturi ridicate, dar faţă de azot prezintă o inerţie mai mare. Însă aceste gaze pot fi parţial solubile în topitură, astfel încît pot crea porozităţi la solidificare.

Rezultă că pentru asigurarea purităţii şi stabilităţii compoziţiei chimice a aliajelor, elaborarea trebuie efectuată cu deosebită îngrijire fie sub fondanţi de protecţie, fie în vacuum sau atmosferă de gaze inerte.

La început s-a încercat topirea sub fluxuri convenabil alese, constînd din amestecuri de halogenuri alcaline anhidre. Unii autori [8] recomandă topirea sub fondant de compoziţie eutectică, constînd din KCl + LiCl, fuzibil la 359°C. Din lipsa clorurii de litiu s-a încercat folosirea unui fondant de carnalit cu mici adause de NH4Cl, care a dat bune rezultate pentru cantităţi mai mari de aliaje, cu o abatere de 1...2% faţă de compoziţia nominală. Ca soluţie optimă, în condiţii de laborator s-a adoptat topirea materialelor în fiole vidate de sticlă Jena sau cuarţ.

Vidul iniţial, la închiderea fiolelor, este indicat să nu depăşească 10^{-2}mm col. Hg, deoarece altfel se obţine în timpul încălzirii o depunere de cadmiu pulverulent, fin sublimat pe pereţii interiori ai fiolei.

Pentru prepararea aliajelor s-au folosit drept materii prime cadmiu şi stibiu de puritate analitică. În urma analizelor chimice şi spectrografice efectuate în laboratoarele Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. s-au determinat impurităţile prezente (tabela 3).

Pentru ultimele serii de aliaje s-a folosit stibiu de mare puritate Sb = 99,9998%, rafinat prin topire zonală.

Tabela 3

Rezultatele determinărilor chimice şi spectrale privind puritatea metalelor folosite

Impurităţi / metal	Cd %	Sb %	Pb %	As %	Al %	Fe %	Alte elemente %
Cadmiu	99,88	—	0,08	—	0,01	0,02	Ag = 0,002
Stibiu	—	99,86	0,08	0,05	urme spectrale		0,009% Fe

Încărcătura era cîntărită la balanţa analitică, introducîndu-se direct în fiole, care erau imediat închise sub vid de 10^{-2} mm col. Hg. În cazul aliajelor de compoziţii apropiate de ale compusului CdSb, pentru a se împiedica cu desăvîrşire alunecarea spre starea metastabilă se adăuga în aliaj o cantitate mică de cristale CdSb, preparate anterior folosindu-se deci procedeul de inoculare sau însămînţare, propus de G. I. Şmeleov (citat după [9]).

Fiolele vidate erau introduse într-un cuptor electric încălzit la 650°C, agitate în timpul topirii pentru omogenizarea compoziţiei şi menţinute cca. 10 ore. Răcirea se efectua cu viteză medie de 10°C pe oră. După elaborare aliajele erau supuse unei recoaceri de omogenizare la 250°C timp de 8—10 ore şi răcite cu viteză medie de 5°C pe oră. Spărgînd fiolele se obţinea o bucată de aliaj, care era pregătită sub formă de probe paralelipipedice de dimensiuni 3 × 6 × 30 mm, prin lustruire pe toate feţele, după tehnica metalografică.

S-au preparat peste 40 aliaje de compoziţii din diferite domenii ale diagramei de echilibru, cele mai multe din regiunea compusului definit stabil. Dintre acestea s-au ales probele cele mai compacte şi mai reprezentative atît pentru determinarea structurii şi microdurităţii cît şi pentru măsurările de proprietăţi electrice şi termoelectrice.

Pentru identificarea constituenţilor s-au încercat diferiţi reactivi de atac selectivi obţinîndu-se rezultate mai bune cu următorii :

Tabela 4

Reactivi de atac pentru microstructura aliajelor Cd—Sb

Nr.	Reactiv	Soluţie	Tehnica de atac	Caracteristici
1	Iod şi iodură de potasiu	Iod. . .1 p. KI . . .3 p. H_2O dist. 10 p.	imersie cu uşoară agitare. Spălare cu apă distilată	pune în evidenţă grăunţii de cadmiu şi eutecticul Cd—CdSb Nu atacă compusul CdSb
2	Azotat de argint	$AgNO_3$. . .0,5—1 g H_2O dist. 100 ml	imersie pînă la 30 s. Spălare cu alcool şi apă distilată	pune în evidenţă grăunţii de stibiu şi eutecticul Sb—CdSb
3	Ac. clorhidric conc.	HCl conc. dens. 1,19...10 ml alcool etilic...90 ml	atac 5—10 s. Spălare cu alcool şi apă distilată	atacă compusul CdSb

Fig. 2. — Micrografia cadmiului pur. Cristale poliedrice alotriomorfe. Atac: în soluția iod și iodură de potasiu. Mărire: 70 :1.

Fig. 3. — Micrografia aliajului Cd 70% + Sb30%. Cristale primare de compus CdSb pe fond eutectic Cd + CdSb.
Atac: soluție iod și iodură de potasiu. Mărire: 70 :1.

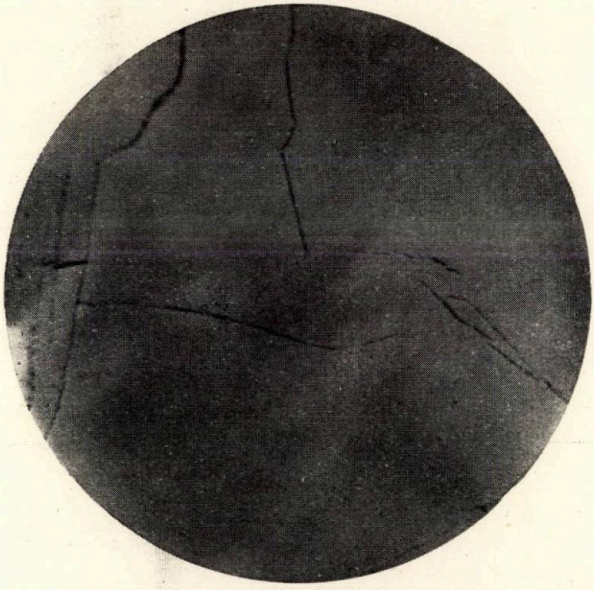


Fig. 4. — Micrografia aliajului Cd 45% + Sb52%. Cristale de compus CdSb. Atac: ac. clorhidric în alcool. Mărire: 70 :1.

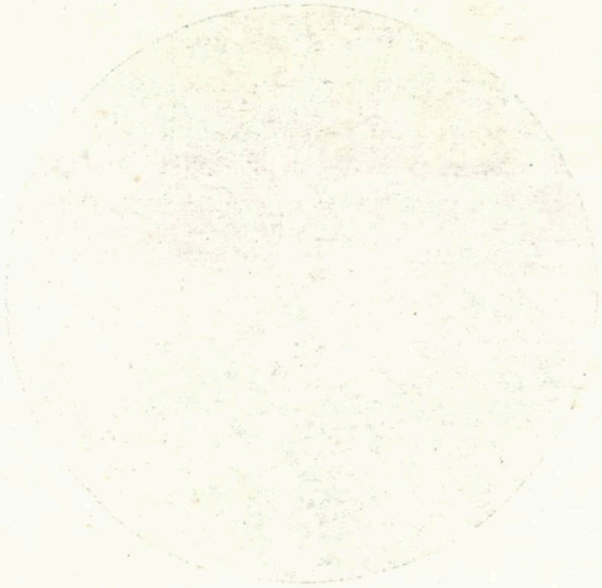
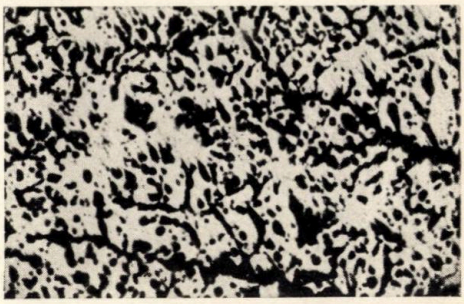


Fig. 5. — Micrografia aliajului Cd 40% + Sb 60%. Eutectic de CdSb + Sb. Atac: ac. clorhidric în alcool. Mărire: 70 :1.



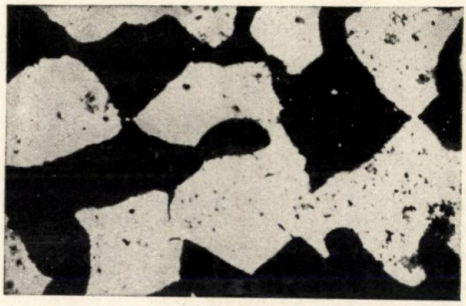


Fig. 6. — Micrografia aliajului Cd 20% + Sb 80%. Cristale primare de stibiu pe fond de eutectic CdSb + Sb. Atac: sol. azotat de argint. Mărire: 70 :1.

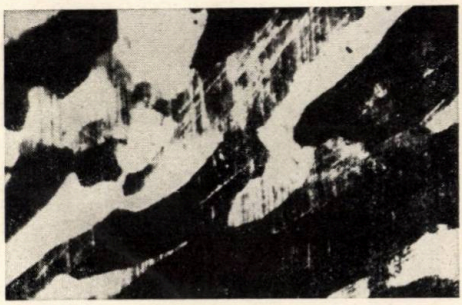


Fig. 7. — Micrografia stibiului pur, 99,86%. Cristale columnare. Atac: sol. azotat de argint. Mărire :70 :1.

Microduritatea constituenților a fost determinată cu ajutorul unui microdurimetru *PMT-3*, etalonat în prealabil. Valorile comparative au fost efectuate cu sarcina de 20 g și calculate după formula

$$H_v = \frac{1{,}854\ P}{d^2}\ \text{kg/mm}^2,$$

în care H_v este valoarea microdurității exprimată în kg/mm², P reprezintă sarcina în grame și d este diagonala amprentei măsurată în microni [11].

Aspectul structural și microdurităţile constituenților sînt descrise în tabela 5, exemplificată prin micrografiile anexate (fig. 2...7).

Tabela 5

Constituenții structurali, aspectul și microduritatea lor

Nr.	Constituent	Aliaj	Stare	Aspect	Microduritate H_V	Micrografie
1	Cadmiu	Cd pur 99,9%	Lustruit mecanic	Cristale poliedrice	36,4	Atac reactiv Nr. 1 Fig. 2
2	Eutectic Cd + CdSb	Cd 93% Sb 7%	Omogenizat, lustruit mecanic	Punctiform. Tip ledeburitic	53,7	—
3	Cd_3Sb_2 compus metastabil	Cd 60% Sb 40%	Fără inoculare, răcit repede direct în aer	Cristale tip peritectic	145,6	—
4	CdSb compus stabil	Cd 70% Sb 30%	Omogenizat, răcit foarte încet	Cristale primare pe fond de eutectic Cd+CdSb	221	Atac reactiv Nr. 1 Fig. 3
		Cd 48% Sb 52%	Omogenizat, răcit f. încet, lustruit mecanic	Cristale primare	234	Fig. 4
		Cd 45% Sb 55%	I d e m	Cristale primare pe fond de eutectic CdSb+Sb	229	—
5	Eutectic CdSb+Sb	Cd 40% Sb 60%	I d e m	Punctiform. Globule de Sb pe fond de compus	203	Fig. 5
6	Stibiu	Cd 20%	Omogenizat, răcit f. încet, lustruit mecanic	Cristale primare pe fond de eutectic Sb+CdSb	96,4	Atac reactiv Nr. 2 Fig. 6
		Sb pur 99,86%	Brut din turnare, lustruit mecanic	Cristale columnare	92,5	Atac reactiv Nr. 2 Fig. 7

Pe baza determinării microdurităţii se poate releva eficienţa acestei metode pentru analiza fazică a aliajelor şi se remarcă de asemenea o anumită creştere a microdurităţii cristalelor primare de stibiu cu creşterea conţinutului de cadmiu în aliaj. Această anomalie ar putea fi datorită unui anumit grad de solubilitate al cadmiului în stibiu în stare solidă deşi această delimitare nu apare pe diagrama de echilibru. Astfel s-ar confirma determinările de susceptibilitate paramagnetică efectuate de cercetătorii japonezi K. Honda şi H. Endo [10].

2. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR SEMICONDUCTOARE

Metoda cea mai generală pentru identificarea caracteristicilor semiconducătoare ale aliajelor cu compuşi definiţi constă în determinarea rezistivităţii electrice şi în special al modului ei de variaţie în funcţie de temperatură. În această privinţă, acad. A. F. Ioffe a semnalat pentru prima oară consecinţele teoretice şi practice care decurg din aceste caracteristici.

În lucrarea prezentă s-a extins studiul caracteristicilor electrice în funcţie de compoziţia aliajelor pe întreg domeniul diagramei de echilibru. Măsurările de rezistivitate electrică au fost efectuate la temperatura camerii cu o punte dublă în montaj Thomson, cu o clasă de precizie de 0,02%. Alimentarea cu curent continuu se realiza de la o baterie de acumulatori, printr-un reostat şi un miliampermetru. Pentru evitarea erorilor

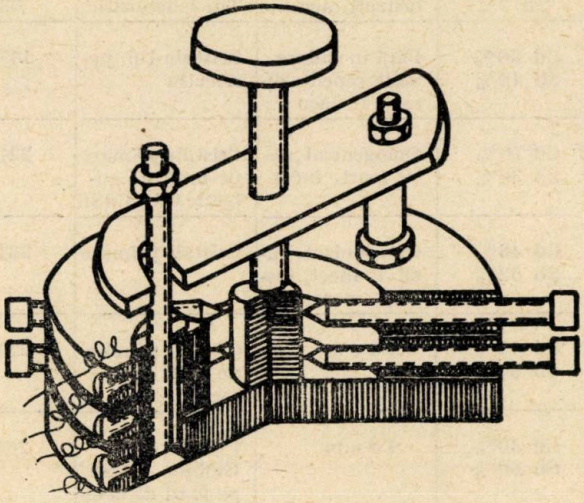


Fig. 8. — Prezentarea schematică a dispozitivului de contacte pentru determinarea rezistivităţii electrice a probelor (după Informaţionnoe pismo 127/1958 — I.M.S.S.-Kiev).

la contacte s-a folosit un dispozitiv cu patru sonde aşezate la distanţa de 10 mm între ele, construit după datele Institutului de Semiconductori din Leningrad şi Institutului de Metaloceramică şi Aliaje Speciale din Kiev, schematizate în figura 8.

Pe baza datelor experimentale s-a trasat diagrama reprodusă în figura 9, care reprezintă modul de variație al rezistivității electrice (ρ), înscrisă în ordonată la scară logaritmică, în funcție de compoziția aliajelor.

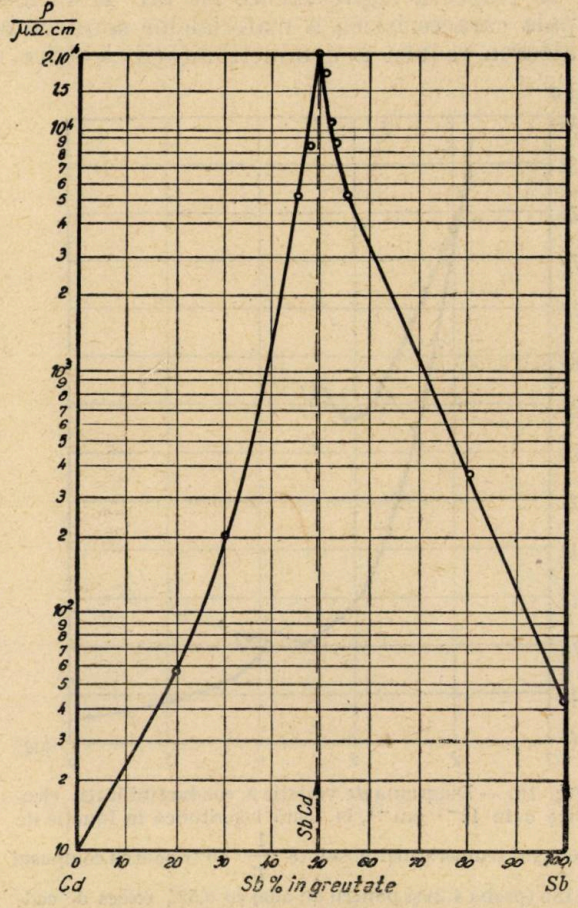


Fig. 9. — Diagrama de variație a rezistivității electrice, de scară longitudinală, în funcție de compoziția chimică a aliajelor cadmiu-stibiu.

Se observă că în dreptul compusului CdSb (50% at. Sb) apare un maximum foarte pronunțat, atingînd valoarea de 22 210 Ω.cm, față de 8,46 Ω.cm pentru cadmiul pur, adică de peste 2 500 ori mai mare. Rezultă că acest compus se situează în clasa semiconductorilor. Aceasta este cea mai ridicată valoare pe care am reușit s-o obținem experimental, deoarece ea variază extrem de sensibil în funcție de gradul de puritate și de compactitatea materialului. Un mic exces de cadmiu sau stibiu reduc aceste valori de zeci de ori. În ansamblu, chiar din aspectul diagramei, se observă că metalicitatea predomină în cazul aliajelor din partea cadmiului, în

timp ce spre stibiu curba are o pantă mai puţin abruptă. Însăşi eutecticul CdSb + Sb, avînd o preponderenţă de compus, se caracterizează printr-o rezistivitate de 3 434 Ω.cm, ceea ce denotă că şi în privinţa semiconductibilităţii aliajelor se respectă legile clasice ale lui Kurnakov.

Dar principala caracteristică a materialelor semiconductoare o constituie nu atît valoarea redusă a conductibilităţii electrice, cît modul ei de

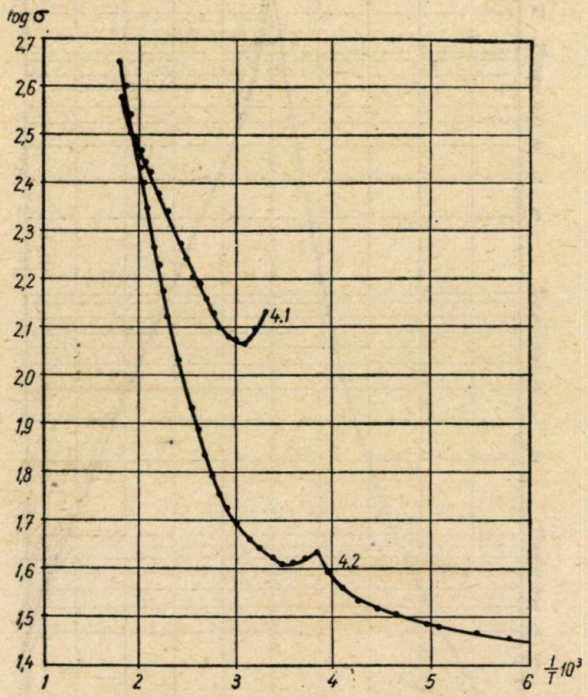


Fig. 10. — Diagrama de variaţie a conductibilităţii electrice σ în Ω^{-1} cm^{-1}, la scară logaritmică în funcţie de inversul temperaturii absolute $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ pentru compusul CdSb (proba 4.2) şi pentru un aliaj cu 0,5% exces de cadmiu faţă de compoziţia stoichiometrică a compusului CdSb (4.1).

variaţie în funcţie de temperatură. Pentru elucidarea acestui aspect al problemei s-a folosit o instalaţie de construcţie originală care a fost descrisă de autori într-un articol publicat anterior [2]. Determinările au fost efectuate la temperaturi ridicate cu ajutorul unui cuptor electric de încălzire a probelor în atmosferă de argon purificat, iar la temperaturi joase într-un criostat răcit cu azot lichid.

Pe baza datelor experimentale s-au trasat curbele de variaţie a conductibilităţii electrice, exprimată în $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ la scară logaritmică în funcţie de inversul temperaturii absolute $\frac{1\,000}{T}$, dintre care s-au reprodus

în figura 10 numai curbele cele mai tipice pentru compusul CdSb în proporție stoichiometrică și pentru un aliaj cu 0,5% exces de cadmiu. Valorile determinate experimental pentru probele de compus CdSb sînt înscrise în tabela 6.

Tabela 6

Valorile numerice ale conductibilității electrice în funcție de temperatură în cazul probei 4.2 de compoziție stoichiometrică a compusului CdSb

Temp. °C.	Temp. abs °K	$\frac{1\,000}{T}$	Rezistivitatea electrică ρ Ω.cm 10^{-6}	Conductibilitatea electrică σ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$	log σ	Observații
−180	93	~10	50 250	19,90	1,299	direct azot lichid
−100	173	5,78	35 150	28,44	1,453	în criostat răcit cu azot lichid
− 90	183	5,46	34 260	29,18	1,465	„
− 80	193	5,18	33 310	30,02	1,477	„
− 70	203	4,92	32 670	30,60	1,489	„
− 60	213	4,69	31 470	31,77	1,501	„
− 50	223	4,48	30 520	32,76	1,514	„
− 40	233	4,29	29 580	33,80	1,529	„
− 30	243	4,11	27 100	36,90	1,567	„
− 20	253	3,95	25 260	39,58	1,597	„
− 10	263	3,80	23 780	42,05	1,623	„
− 5	268	3,73	23 940	41,77	1,621	„
0	273	3,66	24 260	41,22	1,614	„
+ 5	278	3,59	24 150	41,40	1,617	„
+ 10	283	3,53	22 840	43,78	1,641	„
+ 20	293	3,41	22 210	45,01	1,653	în termostat
+ 30	303	3,30	22 160	45,18	1,655	încălzire controlată în argon purificat
+ 40	313	3,19	22 070	45,30	1,656	„
+ 50	323	3,09	21 630	46,23	1,665	„
+ 60	333	3,00	20 430	48,95	1,689	„
+ 70	343	2,91	18 960	25,73	1,722	„
+ 80	353	2,83	17 600	56,80	1,754	„
+ 90	363	2,75	15 950	62,67	1,797	„
+100	373	2,68	14 520	68,89	1,838	„
+110	383	2,61	12 710	78,67	1,896	„
+120	393	2,54	11 508	86,89	1,939	„
+130	403	2,48	10 275	97,32	1,988	„
+140	413	2,42	9 180	108,93	2,037	„
+150	423	2,36	8 352	119,73	2,078	„
+160	433	2,30	7 454	134,15	2,127	„
+170	443	2,257	6 669	149,94	2,176	„
+180	453	2,20	5 859	170,67	2,232	„
+190	463	2,15	5 152	194,09	2,288	„
+200	473	2,11	3 923	254,9	2,406	„
+210	483	2,07	3 662	273,07	2,436	„
+220	493	2,02	3 478	287,52	2,458	„
+230	503	1,98	3 295	303,49	2,482	„
+240	513	1,94	3 078	324,88	2,511	„
+250	523	1,91	2 851	350,75	2,545	„
+260	533	1,87	2 485	402,40	2,604	„

Pe curba reprezentativă a compusului CdSb (42) apar trei regiuni bine distincte. La temperaturi joase, datorită faptului că puritatea materialului nu este împinsă la extrem, alura curbei este determinată de con-

ductibilitatea extrinsecă datorită purtătorilor de sarcini furnizaţi de atomii străini.

A doua regiune a curbei cuprinsă între —50 şi + 60°C este o zonă de imixtiune între conductibilitatea extrinsecă şi cea intrinsecă, care se caracterizează prin două puncte de întoarcere ale curbei la cca — 10 şi + 5°C, probabil reprezentînd o echilibrare între tranziţiile termice ale electronilor şi golurilor furnizate de atomii de impurităţi şi cele proprii semiconductorului respectiv.

A treia porţiune a curbei care începe propriu-zis de la + 5°C, deşi creşterea bruscă a conductibilităţii electrice se observă abia peste + 60°C, dovedeşte caracterul specific semiconductor al compusului CdSb. Este vorba de conductibilitatea intrinsecă a materialului datorită creşterii concentraţiei purtătorilor de sarcină după legea exponenţială :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$$

Din aceeaşi diagramă din figura 10 rezultă că orice exces de metal faţă de compoziţia stoichiometrică a compusului CdSb, deplasează curba spre regiunea temperaturilor mai ridicate şi tinde să aplatizeze curba exponenţială. Aceasta se traduce de fapt prin reducerea treptată a însuşirilor semiconductoare şi trecerea spre starea metalică pentru care conductibilitatea electrică devine direct proporţională cu $\frac{1}{T}$. Desigur că aceste date ar trebui completate prin măsurări de efect Hall, în special în funcţie de temperatură.

Pentru a căpăta indicaţii cu privire la semnul şi natura purtătorilor de sarcină şi ca interes practic pentru construcţia bateriilor termoelectrice a fost necesar să se determine valoarea şi semnul forţei termoelectrometrice.

Aceste determinări au fost efectuate cu un aparat construit la Centrul de cercetări metalurgice după unele indicaţii din literatura de specialitate şi adaptat într-un mod original. S-a ţinut seamă de toate recomandările cunoscute pentru a reduce la minimum sursele de erori. Proba este strînsă între două blocuri de cupru terminate cu vîrfuri ascuţite, aşezate în poziţie verticală. Blocul superior se încălzea interior cu o rezistenţă electrică. Curentul furnizat de un redresor cu seleniu a fost riguros reglat pentru a se obţine un gradient de temperatură constant. Măsurările se efectuau cu termocuple cupru-constantan ale căror suduri reci erau menţinute în vase Dewar, la temperatura de 0°C. Schema instalaţiei a fost descrisă în lucrarea privitoare la aliajele stibiu-zinc, publicată în Studii şi cercetări de metalurgie IV, *1* (1959).

Pe baza determinărilor experimentale a unui mare număr de probe, măsurate în diferite poziţii şi la căderi de temperatură de 50 şi 80°C, s-a calculat coeficientul mediu al forţei termoelectromotrice, exprimat în microvolţi pe °C. Pe baza lor s-a trasat diagrama de variaţie a coeficientului α în μV/°C în funcţie de compoziţia aliajelor, reprezentate în figura 11.

Semnul forţei termoelectromotrice al tuturor aliajelor este pozitiv ca şi în cazul stibiului metalic, ceea ce denotă o conductibilitate de tip „*p*",

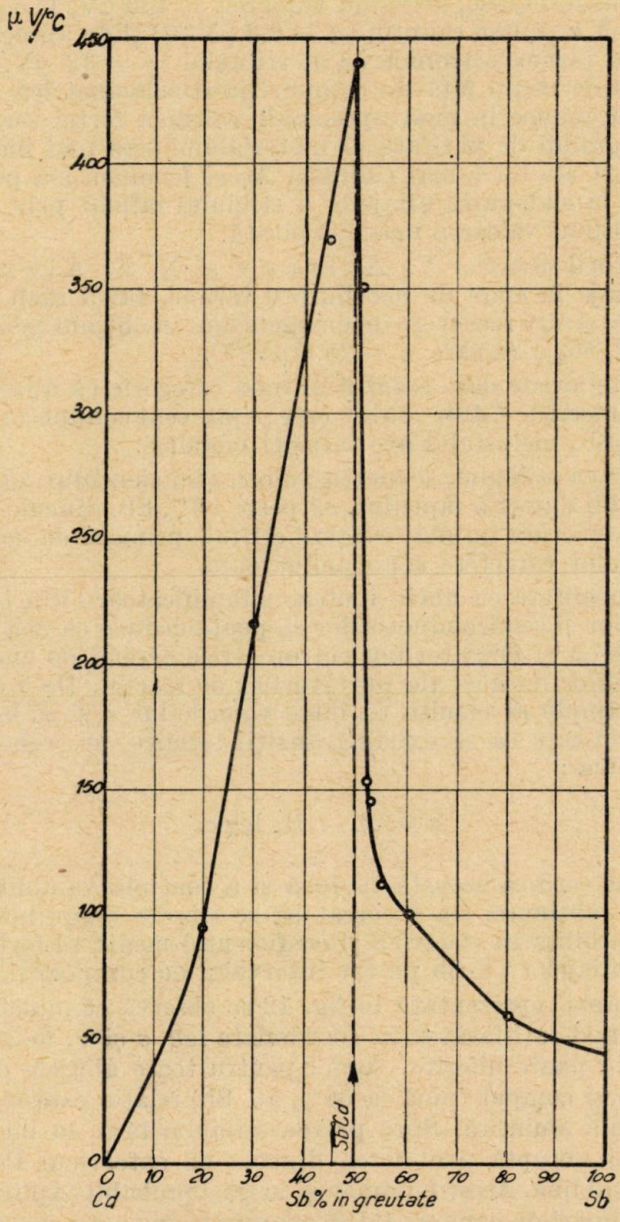


Fig. 11. — Diagrama de variaţie a coeficientului α în μV/°C al forţei termoelectromotrice în funcţie de compoziţia chimică a aliajelor cadmiu-stibiu.

de goluri. Curba de variaţie prezintă un maximum foarte pronunţat în dreptul compusului CdSb, atingînd valoarea de 440 μV/°C de circa 200 ori mai mare decît α pentru cadmiu (α = 2,2 μV/°C) şi de aproape 14 ori mai mare ca forţa termoelectromotrice a stibiului (α = 32 μV/°C). Prezenţa oricărui exces de metal faţă de compoziţia stoichiometrică a compusului semiconductor reduce în mod apreciabil valoarea forţei termoelectromotrice. Cu cît gradul de puritate al materialului este mai înaintat cu atît se obţin valori ale lui α mai ridicate. Acest fenomen s-a putut constata prin folosirea la elaborarea aliajelor a stibiului rafinat prin topire zonală cu care s-a obţinut valoarea maximă citată.

Cercetătorii sovietici V. A. Ircov şi N. E. Alexseeva [13] lucrînd cu aliaje în stare de neechilibru termic, adică răcit direct în aer după elaborare şi fără recoacere de omogenizare au obţinut pentru compusul metastabil Cd_3Sb_2 o valoare α = 28,6 μV/°C.

Din toate aceste date rezultă în mod categoric că aliajul de compoziţie stoichiometrică CdSb stabil este tipic semiconductor, în timp ce compusul Cd_3Sb_2 metastabil are însuşiri metalice.

Spre partea stibiului, scăderea valorii coeficientului α este mult mai bruscă, probabil datorită faptului, că peste 59 % Sb, dincolo de eutecticul Sb + CdSb, structura nu mai conţine cristale primare de compus care să imprime aliajelor caractere semiconductoare.

În conformitate cu unele ipoteze simplificatoare din teoria electronică a metalelor şi semiconductorilor se poate deduce că atît conductibilitatea electrică cît şi forţa termoelectromotrice depind de energia de activare a tranziţiilor termice ale purtătorilor de sarcini. De aceea printr-un raţionament simplu ar rezulta că între valorile lui σ şi α, la temperaturi suficient de ridicate ca să existe tranziţii termice, ar trebui să apară o relaţie de forma :

$$\alpha = A - B. \log \sigma.$$

Pentru a verifica această ipoteză şi a controla valabilitatea datelor experimentale obţinute, s-a încercat să se traseze diagrama de corelaţie dintre conductibilitatea electrică şi coeficientul mediu al forţei termoelectromotrice a aliajelor Cd-Sb pe tot intervalul de compoziţii.

În diagrama reprezentată în fig. 12 se observă că punctele figurative se înscriu în mod satisfăcător în coordonate log σ şi α, de-a lungul unor drepte, însă de pante diferite. Astfel pentru toate aliajele din domeniul dintre cadmiu şi compus (pînă la 50 % at. Sb) relaţia este riguros liniară, verificînd regula amintită. Spre partea stibiului însă, la început căderea este mult mai abruptă pentru ca dincolo de eutecticul CdSb + Sb să devină mult mai lină. Acest fenomen şi-ar găsi probabil explicaţia în faptul că grăunţii primari de compus CdSb manifestă în toate cazurile caractere semiconductoare încît efectul apare şi în aliajele care conţin acest compus cristalizat primar, în timp ce formaţiunile de compus din eutectic au însuşirile estompate datorită condiţiilor de cristalizare.

La extremitățile inferioare ale segmenților de dreaptă se situează punctele figurative ale metalelor pure, complet opuse compusului cu caracteristici semiconductoare. Astfel se poate interpreta într-un mod sugestiv corelația dintre metalicitatea și semiconductibilitatea aliajelor respective.

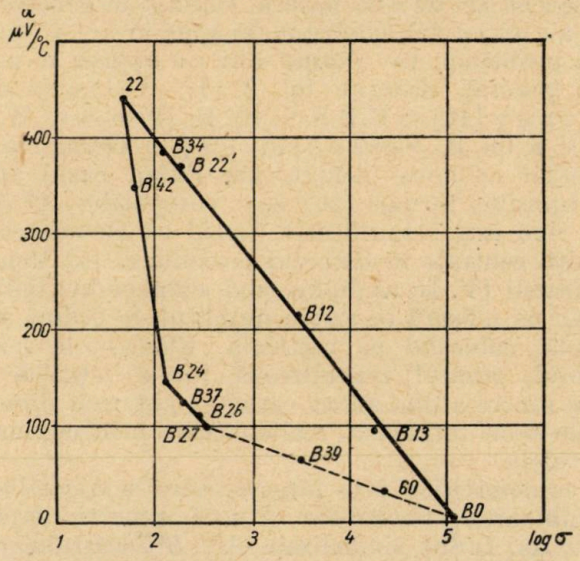


Fig. 12. — Corelația dintre coeficientul α în μV/°C al forței termoelectromotrice și conductibilitatea electrică σ exprimată în Ω^{-1} cm^{-1} la scară logaritmică, pentru aliajele Cd-Sb de diferite compoziții.

3. INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Deoarece studiul fazelor intermetalice cu caracteristici semiconductoare constituie un domeniu nou al științei și tehnicii moderne, pînă în prezent încă nu există o teorie unitară care să generalizeze interdependența dintre structura și proprietățile acestor materiale.

Teoria electronică a corpurilor solide, fundamentată pe principiile statisticii cuantice, reușește să interpreteze în mod just metalicitatea, semiconductibilitatea sau dilectricitatea agregatelor cristaline. Se folosește drept criteriu fragmentarea spectrului energetic al electronilor colectivizați în cîmpul periodic al rețelei cristaline, în zone de energii interzise sau permise, care pot fi parțial sau complet ocupate [14]. Această teorie s-a dovedit deosebit de eficace în explicarea semiconductibilității intrinseci și a comportării impurităților sau defectelor de structură în cazul semiconductorilor elementari. Dar această teorie încă nu a găsit un criteriu simplu cu ajutorul căruia să se prevadă semiconductibilitatea cunoscîndu-se compoziția chimică și structura cristalină a unui corp solid.

Departe de a diminua perspectivele de viitor ale teoriei electronice a metalelor şi semiconductorilor, precizăm numai că ar mai trebui completată cu unele date privind *natura legăturilor dintre atomi*. Trebuie să se ţină seama de susceptibilitatea inerentă fiecărei specii de atomi de a forma anumite legături de interdependenţă direcţionate în reţeaua cristalină, cu atomii identici sau cu cei de altă natură. Chimia în general şi metalurgia fizică în special au un cuvînt hotărîtor de spus în acest domeniu.

În această problemă, în ultimii ani au apărut o serie de lucrări cu caracter mai general, datorite lui B. I. Boltacs şi V. P. Juze [15], A. I. Guvanov [16] în U.R.S.S-, lui E. Mooser, W. B Pearson [17] în S.U.A. şi a lui B. Seraphim [18] în Germania, precum şi o serie de interpretări concrete pentru care citäm cazul antimoniurii de cobalt [19], compuşilor ternari [20] sau compuşilor $A^{II}B^{IV}$ [21].

În primul rînd este semnificativ faptul că elementele semiconductoare ocupă poziţii centrale în sistemul periodic al lui Mendeleev, localizate în jurul coloanei IV. În al doilea rînd semiconductibilitatea cedează locul metalicităţii pe măsură ce creşte numărul de ordine al elementului, în aceeaşi coloană, coborînd pe verticală. Elementele semiconductoare (siliciul, germaniul, staniul) cristalizează într-o reţea de tip diamant, în care legăturile dintre atomi au un caracter puternic direcţional în spaţiu, spre vîrfurile unui tetraedru, realizîndu-se prin cupluri de electroni cu spini antiparaleli.

Cele mai caracteristice faze intermediare semiconductoare se formează prin combinarea elementelor situate simetric faţă de frontiera lui Zintl (AlP, GaAa, InSb), simbolizate $A^{III}B^{V}$, cristalizînd într-o reţea de tipul blendei de zinc, similară cu reţeaua de tip diamant, cu deosebirea că atomii sînt alternativ de două specii diferite. Regula scăderii semiconductibilităţii odată cu trecerea la compuşii de elemente cu număr de ordine mai mare se respectă şi în acest caz. Folosind drept criteriu lărgimea zonei de energii interzise care separă zona de valenţă şi zona de conducţie a semiconductorului respectiv, culese din diferite lucrări din literatura de specialitate [21], [22] se poate alcătui tabela 7.

Tabela 7

Compuşi semiconductori de tipul $A^{III}B^{V}$

Compus	eV	Temp. topire °C	Compus	eV	Temp. topire °C	Compus	eV	Temp. topire °C
AlP	3	1500	GaP	2,4	—	InP	1,25	1070
AlAs	2,2	1400	GaAs	1,45	1080	InAs	0,35—0,47	936
AlSb	1,52—1,65	1080	GaSb	0,77	702	InSb	0,18—0,27	523

Compuşii similari ai taliului, elementul subsecvent indiului au caractere metalice pronunţate şi nu manifestă semiconductibilitate, ceeace confirmă mai mult regula amintită.

Elementele Al, Ga, In au configurația electronică :

Al $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^1$

Ga $1s^2$, $2s^2p^6$, $\overline{3s^2p^6}$ d^{10}, $4s^2p^1$

In $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6$ d^{10}, $\overline{4s^2p^6d^{10}}$, $\underline{5s^2p^1}$

iar elementele P, As, Sb au configurația electronică :

P $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^3$

As $1s^2$, $2s^2p^6$, $\overline{3s^2p^6d^{10}}$, $4s^2p^3$

Sb $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^{10}$, $\overline{4s^2p^6d^{10}}$, $\underline{5s^2p^3}$

rezultă că legătura dintre atomi se va realiza prin electronii orbitelor periferice (subliniate). Se va produce transferul unui electron de la atomul

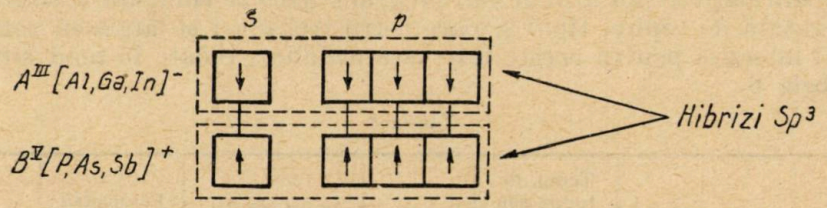


Fig. 13. — Reprezentarea schematică în plan a legăturilor electronice în compuși $A^{III}B^{V}$, cu formarea hibrizilor sp^3. Pătratele reprezintă orbitele grupate s sau p, în care e figurat cu o săgeată spinul electronilor. Cadrele care închid reprezintă hibridizarea acestor orbite la formarea legăturii.

pentavalent la cel trivalent și apoi electronii ultimelor orbite s și p se vor colectiviza în cupluri cu spini antiparaleli completînd octetul, fenomen care poartă denumirea de *hibridizare* de tip sp^3.

Schema cea mai rațională pare a fi cea indicată în figura 13.

Astfel situația legăturilor este aceeași ca la elementele grupei a IV-a, cu excepția transferului unui electron, care atrage după sine o modificare a valenței ambilor atomi de la trei sau cinci la patru. De aceea lucrările mai recente încep să folosească noțiunea de *legătură semiconductoare*, deosebită de legătura covalentă deoarece electronii sînt parțial colectivizați și încă nemetalică întrucît colectivizarea are numai un caracter local, neextinzîndu-se la întreg cristalul. De aici și tipul rețelei cristaline este diferit de al substanțelor cu legătură covalentă sau ionică, cît și de structurile compacte caracteristice metalelor.

Desigur că tipul rețelei depinde în ultimă instanță atît de corectorul legăturilor dintre atomi cît și de raportul relativ dintre diametrele acestora în agregatul cristalin.

În cazul altor tipuri de faze intermetalice semiconductoare, rețeaua se deformează treptat trecînd în tipul ortorombic, fapt care se traduce prin înclinarea către metalicitate cu tendința spre aranjamente mai compacte.

Astfel presupunem a fi cazul cu semiconductorii A^{II} și B^{V}, dintre care fac parte și aliajele stibiului cu metalele bivalente, studiate în lucrările noastre.

În sistemele de aliaje analoage Mg-Sb, Zn-Sb, Cd-Sb este de remarcat faptul că în primele, compuşii cei mai stabili se dovedesc a fi de tipul $A_3^{II}B_2^{V}$ (Mg_3Sb_2, Zn_3Sb_2) în timp ce în ultimul compusul stabil este CdSb, deci de tip $A^{II}B^{V}$, compusul Cd_3Sb_2 fiind metastabil în tot intervalul de concentraţii. Mai mult, în timp ce compusul Mg_3Sb_2 este semiconductor, neexistînd un compus MgSb, în cazurile studiate de noi, semiconductibilitatea trece asupra compuşilor ZnSb şi CdSb. Aceasta s-ar datora probabil faptului că o dată cu creşterea numărului total de electroni, creşte în consecinţă şi diametrul relativ al atomilor astfel încît are loc o restructurare a legăturii semiconductoare şi o mărire a parametrului reţelei cristaline. Interacţiunile dintre atomii de specii diferite fiind mai slabe, gradul de colectivitate al electronilor creşte tinzînd spre starea metalică. Aceste afirmaţii se pot dovedi mai pregnant dacă se compară stabilitatea, temperatura de topire, tipul şi parametrii reticulari şi lărgimea zonei de energii interzise pentru aceste faze intermetalice, redate în mod sinoptic în tabela 8.

Tabela 8

Faza intermetalică	Stabilitate	Temp. de topire sau descompunere °C	Polimorfism	Tipul reţelei cristaline	Parametrii reticulari Å	*E* eV
Mg_3Sb_2	f. stabil	1228	894-930°C	hexagonal tip D_2^5	$a = 4{,}582$	
					$c = 7{,}244$	0,82
				(La_2O_3) cubic	$c/a = 1{,}581$	
				Tip $D^5{}_3$ (Mn_2O_3)		
Zn_3Sb_2	stabil	566	405°C	nu s-a determinat	nu s-a determinat	nu este
			455°			semiconductor
Cd_3Sb_2	metastabil, se descompune	420	nu se cunoaşte	monoclinic 20 at/celulă	$a = 7{,}21$	
					$b = 13{,}54$	nu este
					$c = 6{,}17$	semiconductor
					$B = 100°14'$	
MgSb	nu există	—	—	—	—	—
Zn Sb	congruent, se descompune înainte de topire	546		ortorombic 16 at/celulă	$a = 6{,}218$	
					$b = 7{,}741$	
					$c = 8{,}115$	0,60
CdSb	stabil, incongruent, se topeşte	456	nu are	ortorombic 16 at/celulă	$a = 6{,}403$ sau 6,471	
			nu are		$b = 8{,}337$ sau 8,253	0,52
					$c = 8{,}509$ sau 8,526	0,55

Dacă în cazul compuşilor de tip A_3^{II} B_2^{V} legăturile ar putea fi interpretate pe baza respectării valenţei normale a elementelor (daltonide), în schimb în cazul ultimilor compuşi ZnSb şi CdSb interpretarea devine mai dificilă din cauza imparităţii numărului electronilor de valenţă. Din valorile parametrilor reticulari şi aranjamentului atomilor în reţeaua ortorombică, rezultă aproximativ că distanţele Sb-Cd de exemplu sînt de 2,80 şi 2,81 Å, iar distanţele Sb-Sb de 2,81 Å, în timp ce distanţa Cd-Cd es

de 2,99 Å(9) și (17). Aceasta sugerează că atomii de cadmiu nu au legături între ei, ci numai prin intermediul atomilor de stibiu în timp ce fiecare atom de stibiu formează trei legături cu vecinii săi cei mai apropiați și

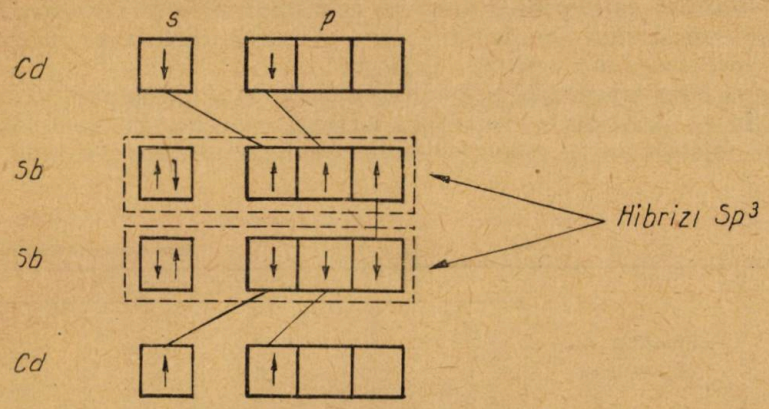


Fig. 14. — Reprezentarea schematică în plan a modelului legăturilor electronice în compușii CdSb sau ZnSb cu formarea hibrizilor Sp^3 și cu atomii de stibiu adiacenți care reține fiecare cîte o pereche de electroni neparticipanți pe orbitele $5s^2$.

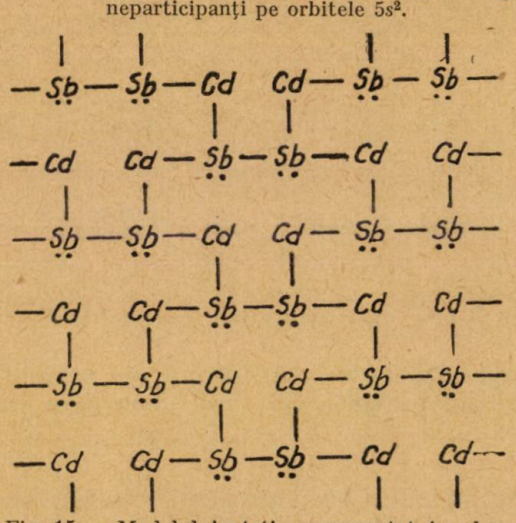


Fig. 15. — Modelul ipotetic reprezentat în plan, al unui cristal de compus CdSb sau ZnSb, cu schema legăturilor electronice dintre atomi și cîte doi electroni neparticipanți reținuți de fiecare atom de stibiu.

anume doi atomi de cadmiu și unul de stibiu, reținînd o pereche de electroni neparticipanți. S-ar realiza astfel același tip de legătură semiconductoare cu hibridizare sp^3, conform schemei din figura 14. Astfel încît reprezentarea în plan a motivului cristalin al compusului CdSb ar fi de forma din figura 15 și în mod similar pentru compusul ZnSb diferind

numai distanţele interatomice. În spaţiu, aceste legături au o distribuţie aproximativ tetraedică, unghiurile dintre cele trei legături ale unui atom de stibiu fiind de 100°, 100° şi 112°.

În lumina concepţiilor arătate mai înainte se va încerca interpretarea caracteristicilor semiconductoare ale celor două faze intermetalice binare, cercetate în lucrările noastre.

După cum era de aşteptat compuşii ZnSb şi CdSb sînt foarte strîns înrudiţi în ce priveşte compoziţia chimică, concentraţia electronică, sistemul de cristalizare şi caracteristicile semiconductoare În mod sinoptic

Tabela

Date comparative privind structura şi

Fază intermetalică	Compoziţia stoichiometrică		Caracteristici structurale				
			Conc. electronilor de valen.	Conc. totală a electron.	Sistem de cristaliz.	Nr. atomi în celula elem.	Parametrii reticulari
Compus	% at. Sb.	% gr. Sb	n_e/n_a	N_e/N_a	Tipul reţelei		Å $\doteq 10^{-8}$ cm
ZnSb	50,0	65,06	5 :2	40,5	Ortorombic	16	$a = 6{,}218$ $b = 7{,}741$ $c = 8{,}115$
CdSb	50,5	52,00	5 :2	49,5	Ortorombic	16	$a = 6{,}471$ $b = 8{,}253$ $c = 8{,}526$

se redau în tabela 9 cele mai principale constante fizice şi date experimentale.

Valorile coeficienţilor de temperatură ale conductibilităţii electrice σ, exprimate în electronvolţi, au fost calculate din panta curbei $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Pentru un calcul mai riguros al energiei de activare a tranziţiilor termice ale purtătorilor de sarcini s-a ţinut seama şi de variaţia mobilităţii în funcţie de temperatură. Astfel prin prelucrarea datelor experimentale pentru cele mai bune probe de ZnSb şi CdSb s-au trasat curbele în coordonate $\log(\sigma T)$ în funcţie de $\left(\frac{1}{T}\right)$ reprezentate în diagrama din figura 16.

Din coeficientul unghiular al acestor drepte, ţinînd seama de valoarea constantei lui Boltzmann

$k = 1{,}38.10^{-16}$ ergi/grad $= 0{,}89.10^{-4}$ eV/grad

s-a calculat $E_0 = 0{,}59$ eV pentru ZnSb şi $E_0 = 0{,}54$ pentru CdSb.

Explicarea tuturor datelor experimentale nu se poate face decît ținînd seama de corelația strînsă dintre structura și caracteristicile semiconductoare ale acestor faze intermetalice cercetate.

Avînd același tip de rețea cristalină cu un număr identic de atomi în celula elementară, cei doi compuși diferă numai prin mărimea parametrilor reticulari. Desigur aceste diferențe de ordinul a 0,2—0,4 Å se datoresc diametrului atomic relativ mai mare la cadmiu decît la zinc deoarece se interpun încă o serie de orbite electronice intermediare ($4s^2p^6d^{10}$). În consecință rezultă că legăturile interatomice vor fi ceva mai

9

proprietățile compușilor InSb și CdSb

Caract. fizice.			Caracteristici semiconductoare						
Greut. moleculară	Temp. de topire	Microduritatea	Conductiv. elec.	Coef. temp. al cond. elec.	Coef. mediu al f. t.e.m.	Cond. termică	Forța t.e.m. redusă	Energia de activare	Tipul semiconduct.
	°C	$\frac{H_v}{Kg/mm^2}$	$\sigma 20°C$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	$\Delta\varepsilon\sigma$ eV	α $\mu V/°C$	$\varkappa.10^{-3}$ cal/cm.s°c	$Z=\frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$	ΔE eV	
187,14	546	453	69,7	0,54	292	7,1	0,83	0,59	„p" lacunar
234,17	456	234	47,0	0,49	440	3,3	2,6	0,54	„p" lacunar

slabe la CdSb decît la ZnSb, ceea ce se traduce în primul rînd printr-o coeziune mai slabă. Valorile temperaturilor de topire și cifrele de microduritate mai coborîte confirmă această ipoteză.

Desigur că această dilatare a rețelei în cazul compusului CdSb o face să fie mai puternic distorsionată, deci purtătorii de sarcini vor avea o mobilitate mai redusă, astfel încît conductibilitatea electrică și termică vor da valori mai mici, așa cum s-a constatat experimental. În același timp însă concentrația purtătorilor de sarcini poate fi mai mare din cauza slăbirii legăturilor localizate. Acest fenomen are o legătură directă cu valoarea coeficientului forței termoelectromotrice și cu gradul de dispersie al sarcinilor care va fi mai mare în cazul CdSb decît la ZnSb, ceea ce se traduce prin α CdSb $>$ α ZnSb și $Z_{CdSb} > Z_{ZnSb}$ la temperatura camerei sau nu prea ridicate. În consecință, este suficientă o energie de activare mai mică pentru tranziții termice adică valoarea coeficientului de temperatură $\Delta\varepsilon_\sigma$ și lărgimea zonei de energii interzise dintre zone de valență și zona de conducție vor fi mai mici, fapt care se constată de asemenea din examinarea tabelei 10. Deocamdată aceste considerațiuni

se mărginesc a fi numai calitative urmînd ca perfecţionarea teoriei să introducă şi relaţii cantitative.

Din examinarea valorilor coeficientului de temperatură al forţei termoelectromotrice, conductibilităţii electrice şi termice şi a dependenţei lor de temperatură, cît mai ales pe baza valorilor lui Z (forţa termoelectromotrice redusă) se poate afirma cu certitudine că ambii semicon-

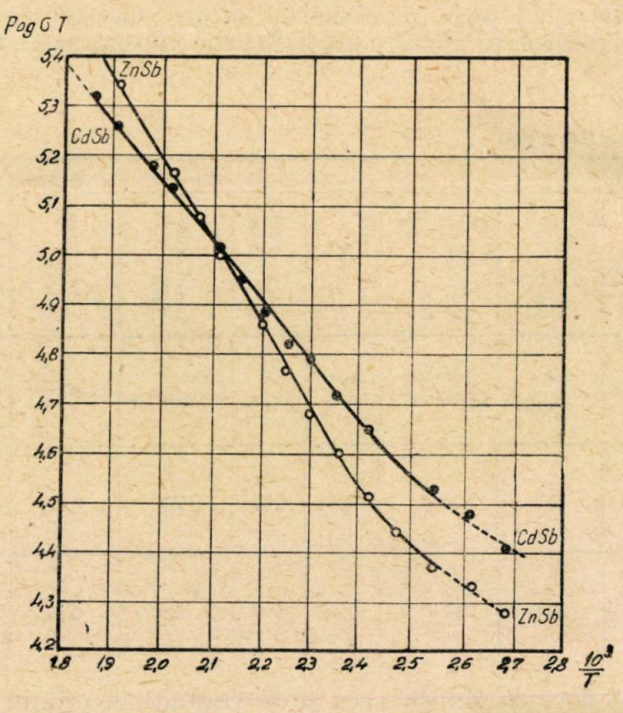


Fig. 16. — Diagrama $\log(\sigma.T) = f\left(\frac{(1000}{T}\right)$ trasată pe baza datelor experimentale pentru cele mai bune probe de compoziţie stoichiometrică ZnSb şi CdSb, pentru determinarea energiei de acţionare a tranziţiilor termice.

ductori sînt indicaţi pentru utilizarea în practică, în special în construcţia termoelectrogeneratorilor şi termocelulelor. Compusul ZnSb are o sensibilitate mai redusă dar va da randamente bune în special la temperaturi mai ridicate, 300—400°C, în timp ce compusul CdSb generează forţe termoelectromotrice mai mari dar care scad repede cu temperatura fiind mai indicat pentru utilizare la temperaturi sub 200°C, probabil pentru termoelemente.

Primită la redacţie la data de 28 aprilie 1959

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ КАДМИЙ-СУРЬМА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исследование интерметаллических фаз с полупроводниковыми свойствами имеет большое значение для науки и техники, так как закладываются основы новой отрасли современной физической металлургии — металлургии полупроводников. Ввиду применения полупроводников для комплексной механизации и автоматизации производственных процессов, необходимо дальнейшее расширение изучения этих материалов, полученных на основе отечественного сырья.

Настоящая работа является продолжением начатых авторами исследований над системами бинарных сплавов, содержащих определенные соединения типа $A^{II}B^{V}$ с полупроводниковыми свойствами, причем ее предметом являются сплавы кадмий-сурьма. Обзор всех известных в специальной литературе данных относительно диаграммы состояния Cd—Sb, выявляет существование двух определенных соединений: стабильного Cd Sb и метастабильного $Cd_3 Sb_2$. Учитывая условия, необходимые для обеспечения чистоты, стабильности и однородности сплавов, в качестве оптимального решения было выбрано приготовление сплавов в вакуумированных ампулах из тугоплавкого стекла и кварца. Описываются опыты и результаты, полученные после инокуляции и продолжительного гомогенезирующего отжига с последующим очень медленным охлаждением. Были изготовлены параллелепипедные образцы размерами $3 \times 6 \times 30$ мм, со всеми гранями, отполированными металлографическим способом, на которых производились определения структуры, микротвердости, удельного электросопротивления и термоэлектродвижущей силы. Было изготовлено свыше 40 различных сплавов, покрывающих всю область диаграммы, причем большинство из них принадлежало к соединению типа Cd Sb. В качестве методов определения структурных составляющих сплава применялись металлографическое исследование образцов обработанных избирательными реагентами, и величины микротвердости, определенные при помощи прибора ПМТ-3. Изменение микротвердости первичных кристаллов сурьмы предполагает существование некоторой растворимости кадмия в сурьме, в жидком состоянии, хотя такое разграничение не указано на диаграммах, приведенных в литературе. Полупроводниковые свойства сплавов оценивались на основании измерений зависимости удельного сопротивления от состава, зависимости электропроводимости от температуры и среднего коэффициента термоэлектродвижущей силы. Эти зависимости показаны в соответствующих таблицах и диаграммах, приведенных в тексте. Для экспериментальных определений применялись некоторые устройства собственной конструкции или адаптированные по описанным раньше советским моделям.

Как и следовало ожидать, наилучшими полупроводниковыми свойствами обладает соединение Cd Sb, имеющее удельное сопротив-

ление в 2 500 раз и средний коэффициент термоэлектродвижущей силы примерно в 200 раз большие, чем у чистого кадмия, взятого в качестве эталона. Наличие всякого избытка металла по сравнению с стехиометрическим составом соединения, значительно снижает эти значения, однако это снижение имеет различный характер в зависимости от распределения структурных составляющих в сплаве. Так, наличие первичных кристаллов Cd Sb придает сплавам некоторые полупроводниковые свойства, полностью исчезающие в случае появления эвтектики. Метастабильное соединение Cd_3 Sb_2 полупроводниковыми свойствами не обладает.

Было установлено, что между коэффициентом термоэлектродвижущей силы, выраженном в мкв/°С и логарифмом электропроводимости, для сплавов разных составов, существует ряд линейных соотношений вида

$$\alpha = A - B \log \sigma,$$

которые могут служить в качестве критерия для оценки полупроводимости или металличности в зависимости от состава соответствующих сплавов.

Истолкование экспериментальных результатов производится на основании электронной теории металлов и полупроводников вместе с учетом характера межатомных связей. Дается суммарное изложение современной стадии теории интерметаллических фаз с полупроводниковыми свойствами и приводятся схемы возможных связей между атомами, образующими соединение Cd Sb. Для объяснения свойств фаз $A^{II}B^{V}$ высказываются некоторые своеобразные гипотезы, вытекающие из представлений этой современной теории.

Рассматривая подобие структурных, физических и полупроводниковых характеристик исследованных соединений Zn Sb и Cd Sb, авторы выявляют научные основы взаимосвязи между структурой и свойствами этих материалов, подчеркивая также практические следствия, вытекающие из знания этих явлений.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма стабильного и метастабильного состояния системы кадмий-сурьма.

Рис. 2. — Микрография чистого кадмия. Многогранные аллотриоморфные кристаллы. Протравка раствором иода и иодистого калия. × 70.

Рис. 3. — Микрография сплава Cd 70 % + Sb 30 %. Первичные кристаллы соединения Cd Sb на фоне эвтектики Cd + Cd Sb. Протравка раствором иода и иодистого калия. × 70.

Рис. 4. — Микрография сплава Cd 48 % + Sb 52 %. Кристаллы соединения CdSb. Протравка спиртным раствором соляной кислоты. × 70.

Рис. 5. — Микрография сплава Cd 40 % + Sb 60 %. Эвтектика CdSb + Sb. Протравка спиртным раствором соляной кислоты. × 70.

Рис. 6. — Микрография сплава Cd 20 % + Sb 80 %. Первичные кристаллы сурьмы на фоне эвтектики CdSb + Sb. Протравка раствором азотнокислого серебра. × 70.

Рис. 7. — Микрография чистой сурьмы. 99,86 %. Столбчатые кристаллы. Протравка раствором азотнокислого серебра. × 70.

Рис. 8. — Схема контактного устройства для определения электросопротивления образцов (по информационному письму 127/1958, ИМСС — Киев).

Рис. 9. — Диаграмма изменения удельного сопротивления в продольном масштабе, в зависимости от химического состава сплавов кадмий-сурьма.

Рис. 10. — Диаграмма зависимости электропроводимости σ выраженной в $ом^{-1}\ см^{-1}$ от обратной величины абсолютной температуры $\frac{I}{T} \cdot 10^3$ для соединения CdSb (образец 4.2) и для сплава с 0,5 % избытком кадмия (4.1) по сравнению с стехиометрическим составом соединения Cd Sb, в логарифмическом масштабе.

Рис. 11. — Диаграмма зависимости коэффициента термоэлектродвижущей силы α в мкв/°С от химического состава сплавов кадмий-сурьма.

Рис. 12. — Зависимость между коэффициентом термоэлектродвижущей силы, α в мкв/°С и электропроводимостью σ в $ом^{-1}\,см^{-1}$ для сплавов Cd — Sb разных составов в логарифмическом масштабе.

Рис. 13. — Схематическое изображение в плоскости электронных связей соединений $A^{III}\ B^{V}$ с образованием гибридов sp^3. Квадраты изображают сгруппированные орбиты s или p, где стрелкой показан спин электронов. Замыкающие линии изображают гибридизацию этих орбит при образовании связи.

Рис. 14. — Схематическое изображение в плоскости модели электронных связей соединений CdSb или InSb с образованием гибридов sp^3 и со смежными атомами сурьмы, удерживающими по одной паре электронов, неприсутствующих на орбитах $5s^2$.

Рис. 15. — Изображение в плоскости гипотетической модели кристалла соединения CdSb или InSb со схемой электронных связей между атомами и с парами свободных электронов, задержанных каждым атомом сурьмы.

Рис. 16. — Диаграмма $\log\ (\sigma . T) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$, построенная на основании экспериментальных данных для наилучших образцов стехиометрического состава InSb и CdSb для определения энергии воздействия термических переходов.

CARACTÉRISTIQUES DE SEMI-CONDUCTEURS DES ALLIAGES CADMIUM-ANTIMOINE

RÉSUMÉ

L'étude des phases intermétalliques ayant des propriétés de semi-conducteurs présente une grande importance scientifique et technique, parce qu'elle pose les fondaments d'une nouvelle branche de la métallurgie physique moderne : la métallurgie des semi-conducteurs. En vue de l'application des semi-conducteurs à la mécanisation complexe et à l'automatisation des processus de production industrielle, c'est devenu d'une nécessité impérieuse que d'étendre de plus en plus l'étude de ces matériaux obtenus à partir de matières premières indigènes.

En continuant leurs recherches sur les systèmes binaires, contenant des composés définis du type $A^{II}B^{V}$ avec des propriétés de semi-conducteurs, les auteurs se sont proposé, dans le présent travail, d'étudier les alliages cadmium-antimoine. En passant en revue toutes les données connues de la littérature de spécialité concernant le diagramme d'équilibre Cd-Sb,

on remarque l'existence de deux composés définis : CdSb stable et Cd_3Sb_2 métastable. Compte tenu des conditions nécessaires à assurer la pureté, la stabilité et l'homogénéité des alliages, les auteurs ont adopté, comme solution optimale, l'élaboration dans des fioles en verre difficilement fusible et quartz, où l'on a fait le vide. Ils décrivent les essais et les résultats obtenus par suite de l'inoculation et d'un recuit d'homogénéisation de longue durée suivi d'un refroidissement très lent. On a confectionné des échantillons parallélépipédiques aux dimensions $3 \times 6 \times 30$ mm, polis sur toutes les faces selon la technique métallographique ; ces échantillons ont servi aux déterminations de microstructure, microdureté, résistivité électrique et force thermo-électromotrice. On a préparé plus de 40 diverses compositions d'alliages, couvrant tout le domaine du diagramme, la plupart appartenant à la région du composé défini CdSb. Les méthodes d'identification des constituants structuraux des alliages ont été celles de l'étude métallographique des échantillons attaqués par des réactifs sélectifs et des valeurs de la microdureté déterminées par un appareil PMT-3. La variation de la microdureté des cristaux primaires d'antimoine laisse supposer l'existence d'une certaine solubilité du cadmium dans l'antimoine, à l'état solide, bien que cette délimitation ne soit pas indiquée sur les diagrammes fournis par la littérature. Les caractéristiques de semi-conducteurs des alliages ont été appréciées en vertu des mesures de la résistivité électrique, en fonction de la composition, de la conductibilité électrique en fonction de la température et de la mesure du coefficient moyen de la force thermo-électromotrice. Ces dépendances sont indiquées sur les tableaux et diagrammes respectifs du texte roumain. Pour les déterminations expérimentales, on a utilisé des dispositifs de construction originale ou adaptés d'après des modèles soviétiques, déjà décrits.

Ainsi qu'il fallait s'y attendre, les meilleures propriétés de semi-conducteurs sont celles du composé CdSb qui possède une résistivité électrique de 2 500 fois plus grande et le coefficient moyen de la force thermo-électromotrice d'environ 200 fois plus grand que le cadmium pur. La présence de tout excès de métal par rapport à la composition stoïchiométrique du composé réduit considérablement ces valeurs, mais cette réduction a un caractère différent selon la distribution des constituants dans l'alliage. En effet, l'existence des cristaux primaires de Cd Sb confère encore à ces alliages certaines caractéristiques de semi-conducteurs, alors que celles-ci font entièrement défaut dans l'eutectique. Le composé métastable Cd_3Sb_2 n'est pas semi-conducteur.

Les auteurs ont trouvé que, pour les alliages de diverses compositions, il y a entre le coefficient de la force thermo-électromotrice, exprimé en microvolts par degré Celsius, et le logarithme de la conductibilité électrique une série de relations linéaires de la forme :

$$\alpha = A - B \log \sigma .$$

On a ainsi établi un critérium d'appréciation de la semi-conductibilité ou de la métallicité, fonction de la composition des alliages respectifs.

Les résultats expérimentaux on été interprétés à la lumière de la théorie électronique des métaux et des semi-conducteurs, tout en tenant

compte de la nature des liaisons atomiques. Les auteurs font un exposé succinct de l'état actuel de la théorie des phases intermétalliques ayant des propriétés de semi-conducteurs ainsi que les schémas probables des liaisons entre les atomes qui entrent dans la constitution du composé CdSb. En outre, ils énoncent quelques hypothèse originales, déduites des concepts des théories modernes, afin d'expliquer les caractéristiques des phases $A^{II}\,B^{V}$.

Les auteurs examinent le parallélisme entre les caractéristiques structurales, physiques et de semi-conducteurs, des deux composés étudiés, ZnSb et CdSb, et relèvent les bases scientifiques de l'interdépendance entre la structure et les propriétés de ces matériaux ainsi que les conséquences pratiques qui découlent de la connaissance de ces phénomènes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre stable et métastable du système cadmium-antimoine.

Fig. 2. — Micrographie du cadmium pur. Cristaux polyédriques, allotriomorphes. Attaque : solution d'iode et iodure de potassium ; 70 ×.

Fig. 3. — Micrographie de l'alliage Cd 70% + Sb 30%. Cristaux primaires du composé CdSb sur fond eutectique Cd + CdSb. Attaque : solution d'iode et iodure de potassium ; 70 ×.

Fig. 4. — Micrographie de l'alliage Cd 48% + Sb 52%. Cristaux de composé CdSb. Attaque à l'acide chlorhydrique dans l'alcool ; 70 ×.

Fig. 5. — Micrographie de l'alliage Cd 40% + Sb 60%. Eutectique de CdSb + Sb. Attaque à l'acide chlorhydrique dans l'alcool ; 70 ×.

Fig. 6. — Micrographie de l'alliage Cd 20% + Sb 80%. Cristaux primaires de Sb sur fond eutectique de CdSb + Sb. Attaque : solution d'azotate d'argent ; 70 ×.

Fig. 7. — Micrographie de l'antimoine pur — 99,86%. Cristaux en forme de colonne. Attaque : solution d'azotate d'argent ; 70 ×.

Fig. 8. — Présentation schématique du dispositif de contact pour la détermination de la résistivité électrique des échantillons (d'après « Informatzionnoé Pismo », I.M.S.S.-Kiev, 1958, 127).

Fig. 9. — Diagramme de variation de la résistivité électrique, à une échelle longitudinale, fonction de la composition chimique des alliages cadmium-antimoine.

Fig. 10. — Diagramme de variation de la conductivité électrique σ en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, à une échelle logarithmique, fonction de l'inverse de la température absolue $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ pour le composé CdSb (échantillon 4.2) et pour un alliage à 0,5% d'excès de cadmium (4.1) par rapport à la composition stoïchiométrique du composé CdSb.

Fig. 11. — Diagramme de variation du coefficient α, en μV/degré C de la force thermo-électromotrice, fonction de la composition chimique des alliages cadmium-antimoine.

Fig. 12. — Corrélation entre le coefficient α, en μV/degré C, de la force thermo-électromotrice et la conductibilité électrique σ exprimée en $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ à une échelle logarithmique, pour des alliages CdSb de différentes compositions.

Fig. 13. — Représentation schématique, dans le plan, des liaisons électroniques dans les composés $A^{III}\,B^{V}$, avec formation d'hybrides sp^3. Les carrés représentent les orbites groupées *s* ou *p*, où le spin des électrons est figuré par une flèche. Les cadres qui ferment représentent l'hybridation de ces orbites lors de la formation de la liaison.

Fig. 14. — Représentation schématique, dans le plan, du modèle de liaisons électroniques dans les composés CdSb ou InSb avec formation d'hybrides sp^3 et avec les atomes d'antimoine adjacents qui retiennent, chacun, une paire d'électrons non participants aux orbites $5s^2$.

Fig. 15. — Modèle hypothétique représenté dans le plan, d'un cristal de composé CdSb ou InSb, avec le schéma des liaisons électroniques entre les atomes et deux électrons non participants, retenus par chaque atome d'antimoine.

Fig. 16. — Diagramme $\log(\sigma.T) = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ tracé en raison des données expérimentales sur les meilleurs échantillons InSb et CdSb de composition stoïchiométrique, afin de déterminer l'énergie d'actionnement des transitions thermiques.

BIBLIOGRAFIE

1. Д. А. Петров, *Вопросы металлургии и физики полупроводников*. Москва, 5—11, 1957.
2. M. Protopopescu, D. Drimer, E. Fokt şi D. Dulamita, Studii şi cercetări de metalurgie, *4*, *1* (1959).
3. М. С. Курнаков, *Работы в области цветной металлургии*. Металлургиздат, Москва, 228—232, 1954.
4. N. S. Kurnakov, N. S. Konstantinov, Zeitschrift für Anorganische Chemie, **58**, 1—22 (1908).
5. W. Treitschke, Zeitschrift für Anorganische Chemie, **50**, 217—225 (1906).
6. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (II ed.), Ed. McGraw Hill, New York, 1958, 437—440.
7. M. P. Slavinski, *Proprietăţile fizico-chimice ale elementelor*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1955, 140—146.
8. E. Justi, G. Lantz, Zeitschrift für Naturforschung, **7a**, *2*, 191—200 (1952).
9. M. Protopopescu, Studii şi cercetări de metalurgie, **3**, *4*, 539—545 (1958).
10. K. Honda, H. Endo, The Journal of the Institute of Metals, **37**, 29—49 (1927).
11. Е. В. Панченко и сотрудники, *Лаборатория металлографии*. Металлургиздат, Москва, 479—507, 1957.
12. А. П. Остраница, Г. В. Самсонов, В. С. Синельникова, Информационное письмо. № 127, 1958, АН УССР, Институт металлокерамики и специальных сплавов.
13. В. А. Юрков, Журнал технической физики, **26**, *4*, 911—912 (1956).
14. M. Protopopescu, Analele Romîno-Sovietice (s. Metalurgie), **12**, *4* (1958), 17—29.
15. В. И. Болтакс, В. П. Юзе, Известия Академии Наук СССР (ЕО), **XVI**, *2*, 155—168, 1952.
16. А. И. Губанов, Журнал технической физики, **27**, *10*, 2170—2178 (1956).
17. E. Mooser, W. B. Pearson, Journal of Electronics, **1**, *6*, 629—645 (1956).
18. B. Seraphin, Zeitschrift für Naturforschung, **9a**, 450—458 (1954).
19. Л. Д. Дудкин, Журнал технической физики. **28**, *2*, 240—244 (1958).
20. В. П. Юзе, В. М. Сергеева, Е. Л. Струнг, Журнал технической физики, **28**, *2*, 233—236 (1958).
21. U. Winkler, Helvetica Physica Acta, **28**, *7*, 633—666 (1955).
22. С. С. Салык, Полупроводники в науке и технике. Ак. Наук СССР, Ленинград, **I**, 7—85, 1957.

STUDIUL PELETIZĂRII CONCENTRATELOR PLUMBOASE

DE

AL. LUPU şi L. GRIGORIU

Metoda peletizării materialelor aflate în stare de pulbere fină, cunoscută mai demult, a început să capete o mai mare însemnătate practică abia în ultimii ani. Utilizarea acestei metode în metalurgia metalelor neferoase este strîns legată de răspîndirea din ce în ce mai largă a metodelor de îmbogăţire a minereurilor prin flotaţie.

Aşa-numitele concentrate obţinute la flotaţie sînt formate din granule cu dimensiuni cuprinse între 0,008—0,2 mm ceea ce atrage după sine greutăţi de manipulare, depozitare, transport şi prelucrare metalurgică, cu atît mai mult cu cît conţin şi un procent ridicat de umiditate, care le poate face să îngheţe în timpul iernii, să se lipească de pereţii silozurilor şi a alimentatoarelor, să nu se amestece bine cu restul componenţilor şarjei dînd greutăţi atît la alcătuirea şarjei cît şi la reglarea încărcării cuptoarelor. Introduse în cuptor, aceste materiale se transformă parţial în bulgări, care au o mică permeabilitate faţă de gaze şi o conductibilitate termică scăzută, ceea ce conduce la micşorarea vitezei proceselor ce au loc în cuptor şi la formarea unor cantităţi însemnate de produse de recirculaie.

Aplicînd numai un simplu proces de uscare prealabilă a acestor concentrate, nu reuşim să obţinem vreo îmbunătăţire substanţială a transportului, sau a prelucrării lor pe cale pirometalurgică, din cauză că persistă încă însemnate pierderi sub formă de praf, condiţii sanitare de lucru grele, iar produsul în ansamblu prezintă conductibilitate termică şi permeabilitate faţă de gaze reduse.

Cea mai mare parte din aceste greutăţi ce sînt legate de starea fin dispersă a materialelor prelucrate, pot fi eliminate prin peletizarea lor. În acest scop materialele se umezesc cu apă sau soluţii, care favorizează cimentarea particulelor şi se introduc în peletizor; datorită rostogolirii particulelor ca rezultat al rotirii aparatului, va avea loc *lipirea* lor sub formă de grăunţi mai mari.

Asupra rezistenţei şi porozităţii granulelor obţinute influenţează următorii factori : mărimea, forma şi caracterul suprafeţei particulelor iniţiale precum şi porozitatea lor, compoziţia granulometrică a materialului, umiditatea, metoda şi regimul peletizării.

Pentru a obţine granule cu mare rezistenţă, trebuie ca forţele de coeziune ce se nasc între particule să acţioneze pe o suprafaţă cît mai mare posibil. De aceea, rezistenţa granulelor creşte cu micşorarea dimensiunilor particulelor iniţiale, ca urmare a creşterii suprafeţei lor specifice şi deci a contactului dintre ele. Din aceleaşi motive peletizarea minereurilor limonitice alcătuite din particule de formă lamelară sau aciculară conduce la obţinerea de granule mai rezistente decît în cazul magnetitei, ale cărei particule sînt de formă sferică [1].

Prezenţa porilor şi microporilor măreşte higroscopicitatea materialului şi condiţionează apariţia forţelor capilare la umezirea lui [2].

Umezirea materialului conduce la formarea de pelicule de apă la suprafaţa granulelor iniţiale şi deci la unirea lor în granule mai mari sub acţiunea tensiunii superficiale [2].

Conform teoriilor moderne ale coloizilor [3] la suprafaţa corpurilor solide are loc orientarea moleculelor, aşezarea radicalilor depinzînd de caracterul fazei solide.

Adaosurile de substanţe hidrofile ca var, argilă, sodă, etc. măresc umiditatea materialului. Pentru fiecare material există o umiditate optimă, care este determinată mai ales de mărimea, forma, porozitatea granulelor iniţiale şi proprietăţile lor hidrofile.

O mare influenţă asupra procesului de peletizare îl are viteza de rotire a tamburului sau talerului, gradul de umplere a aparatului, durata procesului şi alţi factori ce depind de metoda de lucru aleasă.

Procesul peletizării a fost utilizat la început în industria cimentului şi a superfosfaţilor [4], [5].

Problema peletizării concentratelor de minereuri fieroase este larg dezbătută în literatură [6], [12].

Pornind de la concentrate ce conţin peste 50% fracţii sub 0,07 mm, s-au obţinut granule de 3—6 mm, cu o bună permeabilitate la gaze, ceea ce a condus la îmbunătăţirea procesului de prăjire aglomerantă şi la creşterea productivităţii cu 30—50%. Rezultate superioare au fost obţinute prin introducerea în şarjă a carbonatului de calciu sau a varului.

Un adaos de peste 6—7% cocs înrăutăţeşte condiţiile de peletizare, obţinîndu-se granule cu o suprafaţă neregulată şi sfărîmicioase. Peletizarea minereurilor de taconită a făcut posibilă transportarea lor pînă în Franţa în vederea prelucrării şi a condus la reducerea consumului de cocs.

În metalurgia metalelor neferoase peletizarea concentratelor de sulfuri îşi poate găsi o largă aplicare în vederea pregătirii şarjei pentru prăjirea în cuptoare polietajate, pentru aglomerare sau prăjire în pat fluidizat.

Încercările de peletizare a unei pirite [13] ce conţinea 70—80% particule sub 0,1 mm, au stabilit că la o umiditate de 10—12% se pot

obține granule rezistente, care însă printr-o încălzire la 450—600°C devin sfărîmicioase, datorită disocierii piritei. Adaosul de var, sodă sau hidrat de sodiu mărește umiditatea și rezistența granulelor de 1,5—2 ori, iar prin prăjirea lor la 500°C are loc nu micșorarea ci creșterea rezistenței de circa 3—4 ori.

În Germania [14] în anul 1953 a fost pusă în funcție o secție de peletizare a concentratelor zincoase, care în prealabil sînt prăjite în cuptoare polietajate.

Procesul se realizează într-un peletizor taler cu o producție de 100—120 t material granulat, prin umezirea șarjei cu acid sulfuric 12°Bé și la o umiditate de 13—14%.

Pentru prăjirea în pat fluidizat [15] concentratele zincoase cu un conținut de 5% sulfați solubili au fost în prealabil peletizate, necesitînd pentru aceasta numai o umezire cu apă a materialului. În cazul cînd conținutul de sulfați solubili a fost numai de 0,5%, a trebuit să se introducă în șarjă bentonită, leșii sulfitice, sulfați de zinc sau sodiu. Prăjirea în pat fluidizat a granulelor astfel obținute s-a putut realiza cu formarea unei cantități de praf de numai 5—13% din greutatea încărcăturii, conținutul final de sulf-sulfură al prăjitului fiind de 0,02—0,1%.

În vederea intensificării procesului de obținere a aluminei din nefeline, în U.R.S.S. s-a pus problema sinterizării în pat fluidizat. Condiția principală a aplicării în practică a procedeului o constituie asigurarea contactului necesar între particulele solide ale șarjei și poate fi realizată printr-o peletizare prealabilă a ei.

În cadrul Institutului de metalurgie Baicov au fost executate o serie de încercări pe scară de laborator, utilizîndu-se în acest scop un peletizor taler [16].

Autorii ajung la concluzia că umiditatea inițială a materialului, temperatura de lucru și viteza de rotire a granulatorului sînt niște parametrii ale căror valori optime trebuie alese pe cale experimentală în funcție de dimensiunile și rezistențele granulelor.

Încercările de peletizare executate în cadrul institutului Ghințvetmet asupra unor concentrate de cupru și zinc [17], [18] conduc la aceeași concluzie, că fiecare material își are comportarea sa, care trebuie să fie determinată experimental pentru fiecare caz în parte.

Asupra peletizării concentratelor plumboase, deși se pare că este aplicată în unele țări, iar în altele se află în fază experimentală, se găsesc mai puține date în literatură [19].

Date ceva mai ample se referă la peletizarea unor șarje caracteristice unor anumite uzine și în compoziția cărora intră pe lîngă concentrate de sulfuri și concentrate oxidice, nămoluri sulfatice rezultate la leșierea prafurilor, cum și alte materiale retur [20].

De aceea, ținînd seama și de cele expuse mai sus cu privire la proprietățile specifice ale diverselor materiale, ne-am propus a studia comportarea la peletizare a concentratelor plumboase din R.P.R. și a determina influența diferiților factori asupra rezistenței și mărimii granulelor obținute.

LUCRĂRI EXPERIMENTALE

Încercările au fost efectuate asupra unui concentrat plumbos Ruşchiţa care avea următoarea compoziţie :

Pb = 75,3%	Fe = 0,66%	S = 14,2%
Cu = 0,3%	CaO = 1,1%	
Zn = 3,9%	SiO_2 = 1,9%	

Pentru peletizare s-a folosit un peletizor tambur rotativ cu diametrul de 160 mm şi lungimea de 250 mm, cu viteza de rotaţie reglabilă de 7,14, 28 şi 42 rot/min.

După executarea experienţelor materialul era descărcat din cuptor, lăsat să se usuce 24 ore la aer, după care se făcea analiza granulometrică şi probele tehnologice.

S-a urmărit a se determina influenţa umidităţii, a duratei procesului, a vitezei de rotire a tamburului şi a adaosurilor asupra mărimii granulelor obţinute şi a rezistenţei lor mecanice. S-a ţinut astfel seama de faptul că mărimea granulelor şi rezistenţa lor mecanică sînt parametrii cei mai importanţi atît din punct de vedere al transportului cît şi al tratamentului metalurgic ulterior. De asemenea s-a determinat influenţa temperaturii asupra rezistenţei mecanice a granulelor. Experienţele au fost efectuate pe probe de cîte 500 g concentrat plumbos.

Pentru determinarea umidităţii optime s-au făcut experienţe, variindu-se cantitatea de apă adăugată de la 1 la 10%.

În primele încercări apa era adăugată prin stropire direct în tambur, ceea ce nu a permis realizarea unei omogenizări a umidităţii materialului, rezultatele fiind adesea nereproductibile.

De aceea s-a trecut la amestecarea materialului cu apa într-o capsulă şi după omogenizarea şarjei ea era introdusă în tambur.

În felul acesta încă în timpul umezirii materialului are loc formarea unor germeni, care conform teoriei lui S. S. Voiuţki [21] asupra mecanismului agregării materialelor fin disperse, vor servi drept centre de formare a granulelor sferice, prezenţa cărora este absolut necesară pentru ca materialul să poată fi granulat.

Încercările făcute au demonstrat că peletizarea începe la un conţinut de 2% apă în şarjă, iar la 8% materialul este prea umed, se obţin granule peste 6 mm şi materialul în cea mai mare parte se lipeşte de pereţii tamburului.

Granulele obţinute nu au nici o rezistenţă meanică şi prin aruncare de la 1,5 m înălţime se sfărîmă în bucăţi sub 1 mm.

Rezultă deci, că pentru peletizarea concentratelor plumboase este necesară introducerea în şarjă a unor substanţe, care să mărească rezistenţa mecanică a granulelor. În încercările de peletizare a concentratelor zincoase descrise în literatură, se propune introducerea în şarjă a acidului sulfuric sau de leşii sulfitice. Ţinînd seama de faptul că utilizarea acidului sulfuric nu este economică, noi am folosit adaosuri de leşii sulfitice reziduale.

Pentru stabilirea procentului optim de leşii sulfitice s-au făcut experienţe cu adaosuri de 5—50 cm^3 soluţii la 500 g concentrat plumbos

respectiv 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 și 10%. Durata procesului a fost de 5 minute, viteza de rotire a tamburului 42 rot/min. Repetînd încercările prin stropirea materialului cu leșii sulfitice direct în tambur, s-a constatat că în acest caz se pot obține granule mai uniforme ca mărime și cu o rezistență mult mai mare decît prin umezirea numai cu apă. La un conținut mai mare de 6% leșii sulfitice, granulele de 5—7 mm diametru, prin aruncare liberă de la 1,5 m înălțime se sfărîmă în bucăți de 3—4 mm; la un conținut mai mare de 6% leșii sulfitice apar bucăți de 0,5—2 mm. Compoziția granulometrică a șarjei după peletizare în funcție de % leșii sulfitice este dată în tabela 1.

Tabela 1

Fracțiunile granulometrice (%) în funcție de conținutul de leșii sulfitice

Leșii sulfitice % / Clase granulometrice (mm)	Fracțiune granulometrică în %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
−0,5	84,0	76,8	56,9	52,4	20,4	20,3	3,1	1,3	0,17	0,31
−1 + 0,5	4,2	3,5	4,4	5,0	2,6	2,4	1,9	1,8	0,29	0,33
−2,5 + 1	8,8	8,0	7,7	9,2	13,2	7,8	6,2	4,9	0,34	0,66
+ 2,5	3,0	11,8	31,0	33,4	63,8	69,6	88,8	92,0	99,20	98,70

În experiențele ulterioare, concentratul plumbos a fost amestecat cu leșiile sulfitice într-o capsulă și după omogenizare proba a fost introdusă în tambur pentru peletizare.

Influența conținutului de leșii sulfitice în șarjă asupra dimensiunilor granulelor obținute este arătată în figura 1.

Din graficul de mai jos se poate observa că o dată cu creșterea conținutului de leșii sulfitice în șarjă crește și procentul de granule mari, granulele mici dispărînd aproape total.

Din punctul de vedere al tratamentului metalurgic ulterior este de dorit însă, ca șarja să fie alcătuită din granule de dimensiuni cuprinse între 1 și 5 mm. De aceea conținutul optim în leșii sulfitice poate fi considerat de 6—7%, peste această limită avînd loc o mărire inutilă a dimensiunilor granulelor și în același timp micșorarea procentului de granule urmărite.

Întrucît granulele nu au o formă geometrică regulată, cifrele care caracterizează rezistența lor mecanică sînt relative și se exprimă în unități convenționale — greutatea (în grame) care produce sfărîmarea granulei, raportată la 1 mm^2 secțiunea granulei.

Metodica determinării rezistenţei granulelor în funcţie de mărimea lor şi de conţinutul în leşii sulfitice a fost următoarea. Materialul după peletizare a fost lăsat să se usuce la aer 24 ore, după care s-au ales granulele de dimensiunea dorită. Granula respectivă a fost aşezată sub platanul unei balanţe tehnice pe care se puneau greutăţi pînă la sfărîmarea granulei.

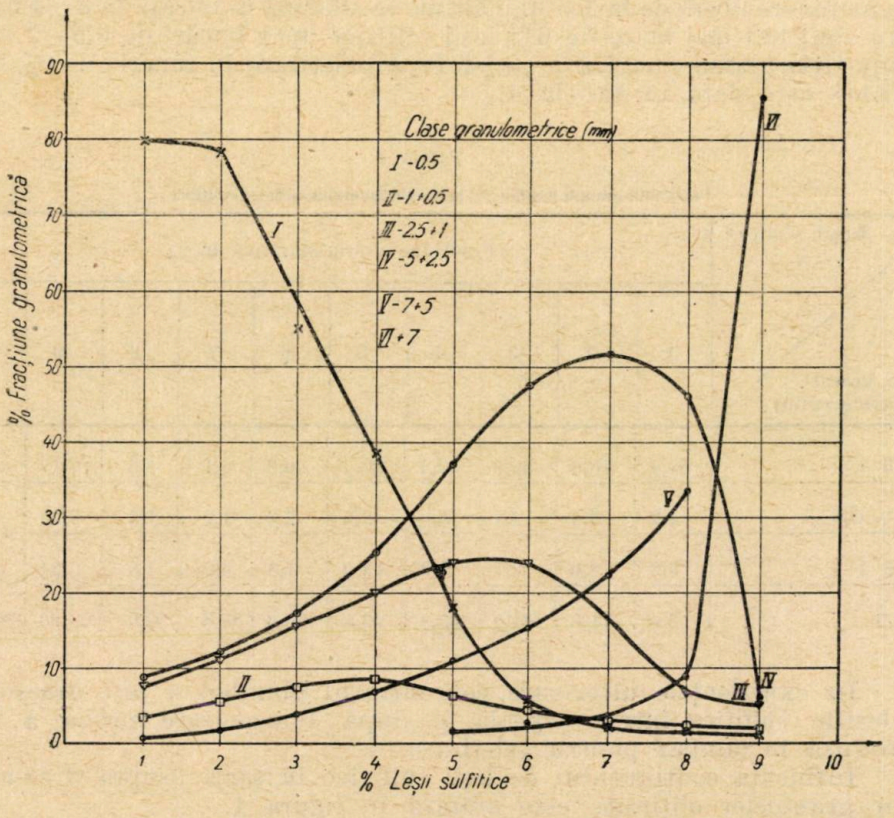


Fig. 1. — Influenţa conţinutului de leşii sulfitice în şarje asupra dimensiunilor granulelor obţinute.

S-au executat astfel 10 încercări paralele după care s-a calculat media rezultatelor obţinute.

Aşa cum se poate observa din figura 2 o dată cu mărimea procentului de leşii sulfitice creşte şi rezistenţa granulelor indiferent de mărimea lor.

Granulele mici au o rezistenţă mecanică mai mică decît cele mari, fapt confirmat şi de datele din figura 3. Graficul din figura 3 a fost trasat pe baza rezultatelor obţinute în încercările de peletizare făcute cu 7% leşii sulfitice la o durată a procesului de 5 minute, tamburul rotindu-se cu o viteză de 42 rot/min. Aceste rezultate concordă de altfel şi cu cele obţinute de D. M. Cijikov la peletizarea nefelinelor [16].

Determinîndu-se rezistența granulelor după o uscare la aer de 72,116 și 164 ore nu s-a observat nici o modificare față de valorile obținute după 24 ore.

Pentru stabilirea duratei optime de peletizare s-au făcut determinări la timpuri ce au variat de la 1 la 5 minute, procentul de leșii sulfitice

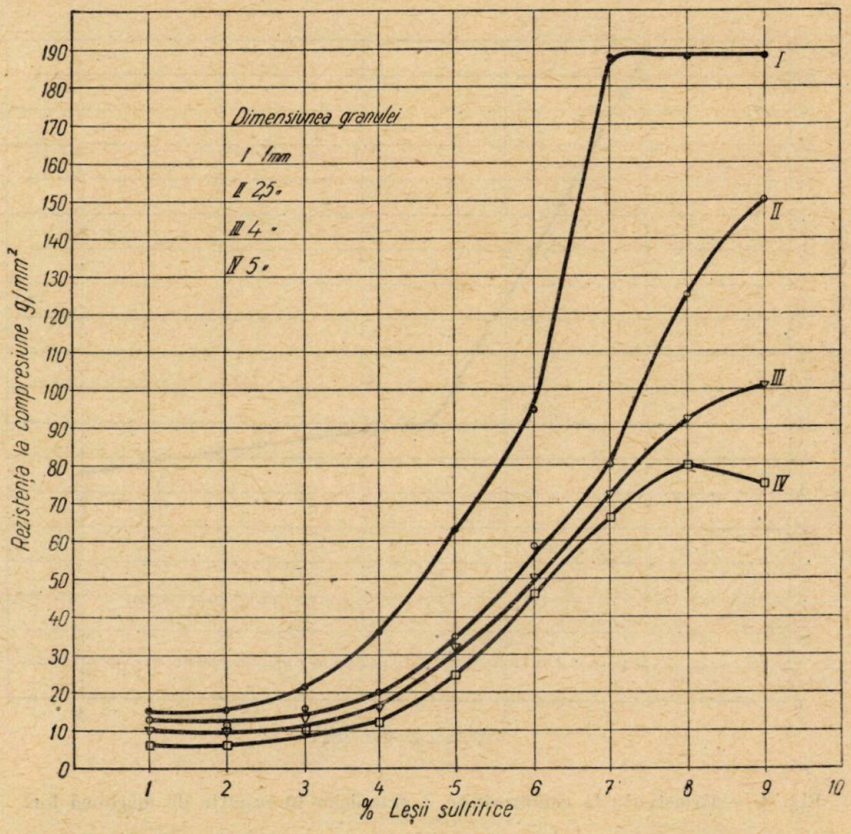


Fig. 2. — Influența conținutului de leșii sulfitice asupra rezistenței la compresiune a granulelor.

menținîndu-se la 7% și viteza de rotire a tamburului la 42 rot/min. Așa cum rezultă din figura 4 durata optimă a procesului poate fi considerată de 5 minute, cînd aproximativ 75% din șarjă este alcătuită din granule de dimensiuni cuprinse între 1 și 5 mm. O mărire a timpului de peletizare peste 5 minute este inutilă și poate conduce atît la micșorarea productivității aparatului cît și la o sfărîmaie mecanică a granulelor.

Influența vitezei de rotire a tamburului (între 7 și 42 rot/min) asupra mărimii granulelor obținute s-a stabilit într-o serie de experiențe efectuate cu o șarjă ce conținea tot 7% leșii sulfitice și care a fost supusă peletizării timp de 5 minute, determinîndu-se compoziția granulometrică

a materialului după o uscare la aer de 24 ore ca şi în toate cazurile precedente. S-a putut astfel constata (fig. 5) că pînă la o viteză de rotire a tamburului de 14 rot/min, procesul de peletizare nu este încă terminat, iar la 42 rot/min începe, ca şi în cazul măririi duratei procesului, o sfărîmare mecanică a granulelor iniţial formate. Viteza de rotire optimă poate fi

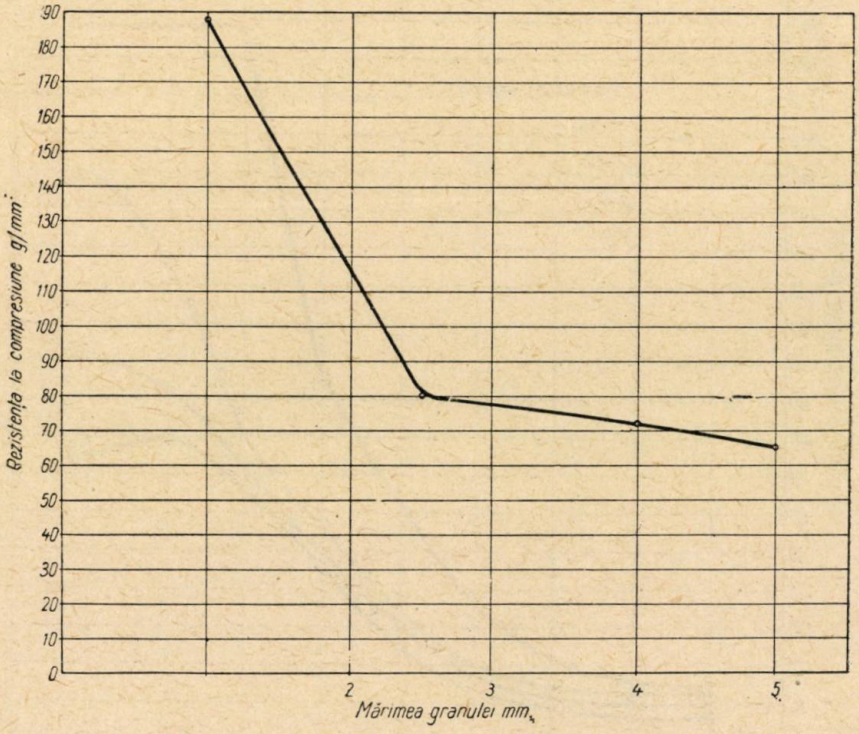


Fig. 3. — Rezistenţa la compresiune a granulelor în funcţie de mărimea lor.

considerată de 28 rot/min, cînd procentul de fracţiuni medii este maxim iar cantitatea de granule mari în limite admisibile.

Pentru stabilirea influenţei temperaturii asupra rezistenţei mecanice a granulelor, ele au fost încălzite timp de 15 minute la 700, 750 şi 850°C iar după o şedere la aer de 24 ore s-a determinat rezistenţa lor la compresiune.

Datele obţinute şi care sînt ilustrate în tabela 2 indică o creştere a rezistenţei granulelor prin încălzire, datorită probabil reacţiilor chimice ce au loc la temperatură ridicată, între componenţii şarjei. Această concluzie este de altfel confirmată de influenţa pe care o are durata de menţinere la o temperatură dată (fig. 6).

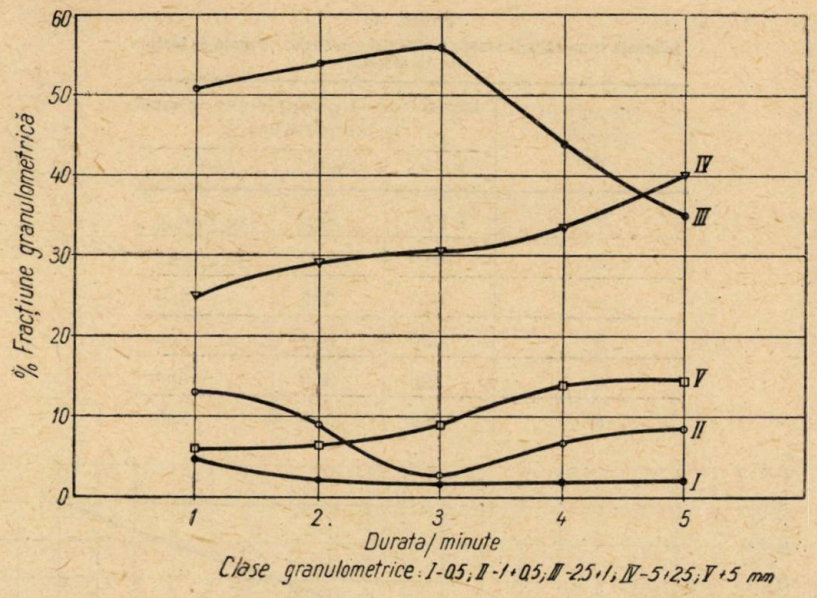


Fig. 4. — Influența duratei procesului asupra dimensiunilor granulelor.

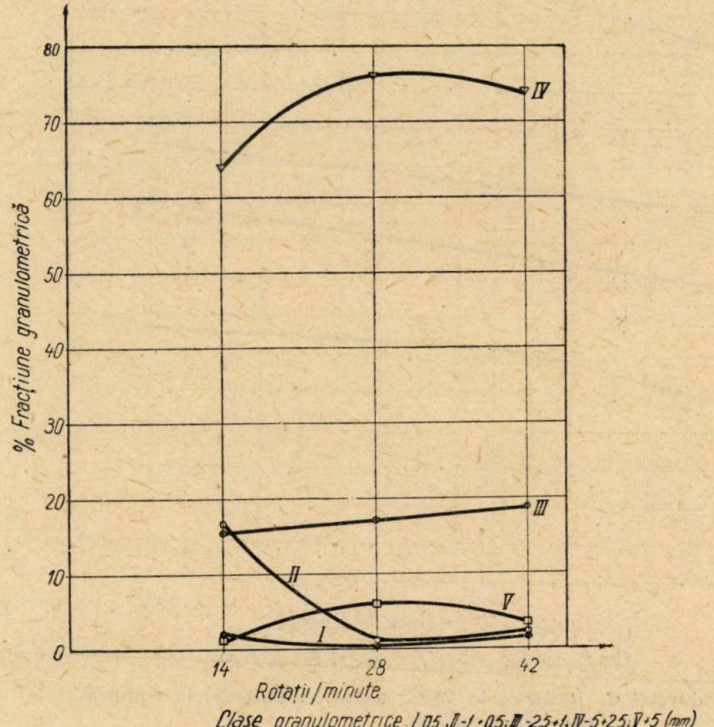


Fig. 5. — Influența vitezei de rotație a tamburului asupra dimensiunilor granulelor.

Tabela 2

Influența temperaturii asupra rezistenței granulelor (Durata de încălzire 15 minute)

Diametrul granulei mm	Rezistența la compresiune, g/mm² la temperatura de		
	700°C	750°C	850°C
2	1 100	1 400	se topesc
3	910	1 100	se topesc
4	640	785	830
5	450	485	600
6	320	358	580
8	285	290	330

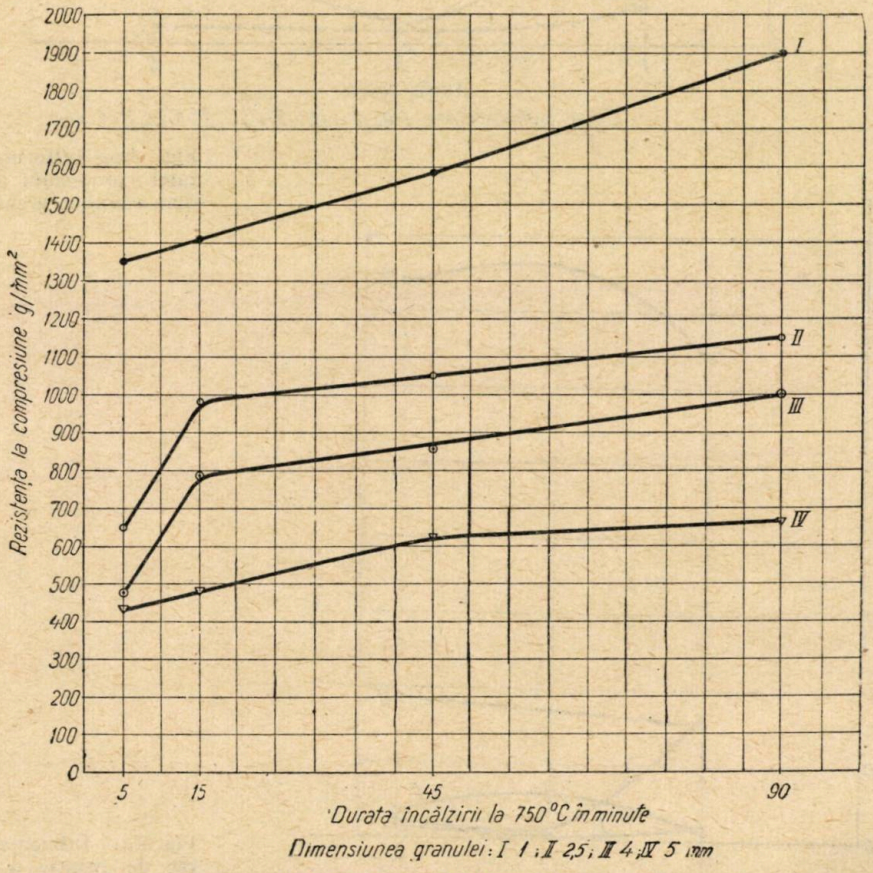


Fig. 6. — Influența duratei de încălzire la 750°C asupra rezistenței la compresiune a granulelor.

În literatura de specialitate se arată că în cazul peletizării concentratelor de minereuri de sulfuri se poate obține o îmbunătățire a procesului prin introducerea în șarjă a unor substanțe hidrofile ca varul, soda etc.

Ținînd seama de faptul că la prelucrarea ulterioară a concentratelor plumboase este nevoie pentru obținerea unei zguri corespunzătoare de

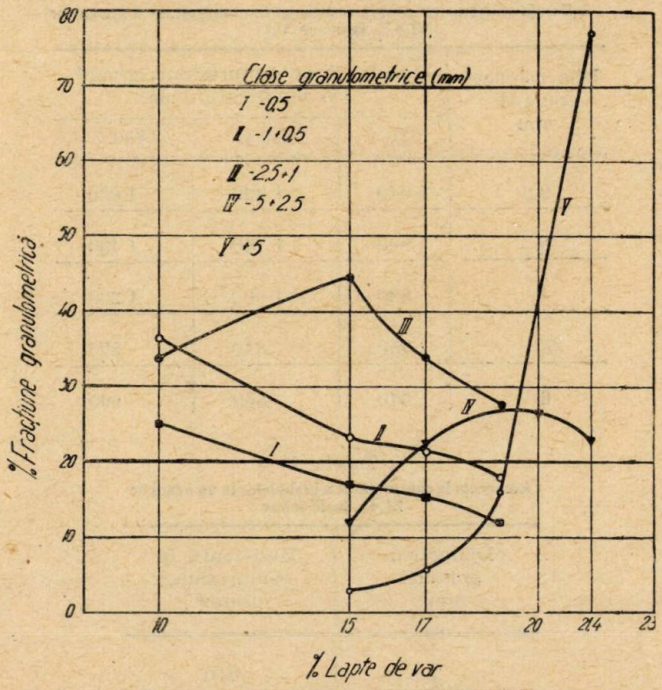


Fig. 7. — Influența conținutului de lapte de var în șarjă asupra dimensiunilor granulelor obținute.

introducerea unei cantități de CaO, ne-am propus a verifica comportarea la peletizare a unor șarje formate din concentrat plumbos Ruşchița şi lapte de var.

Pentru stabilirea influenței conținutului în lapte de var asupra mărimii granulelor obținute, s-a executat o serie de experiențe variindu-se procentul de lapte de var de la 10 la 21,4% (10, 15, 17, 20 şi 21,4%), metodica de lucru fiind aceeaşi ca la peletizarea cu leşii sulfitice. Laptele de var conține 30% CaO.

Rezultatele obținute sînt date în figura 7. Comparînd aceste rezultate cu cele obținute la peletizarea cu leşii sulfitice, se poate trage concluzia că în cazul concentratelor plumboase o bună peletizare nu se poate obține numai prin mărirea capacității de umectare a materialului şi deci a introducerii de substanțe hidrofile.

Pentru a obține granule de dimensiuni corespunzătoare este necesar ca între componenții şarjei să aibă loc unele reacții chimice cu formarea

unor compuşi care să mărească rezistenţa mecanică a granulelor iniţial obţinute.

Această concluzie este confirmată şi de comportarea la încălzire a granulelor a căror rezistenţă la compresiune creşte cu mărirea temperaturii (tabela 3).

Tabela 3

Influenţa temperaturii asupra rezistenţei la compresiune a granulelor (21,4% lapte de var)

Dimensiunea granulei mm	Rezistenţa la compresiune, g/mm² la temperatura de		
	750°C	800°C	850°C
2,5	1 040	1 320	1 660
3	1 000	1 180	1 430
4	800	1 000	1 200
5	750	810	875
6	640	660	660

Tabela 4

Rezistenţa la compresiune a granulelor la un adaos de 21,4% lapte de var

Diametrul granulei mm	Rezistenţa la compresiune g/mm²
3	210
4	145
5	125
8	51

De altfel, rezistenţa la compresiune a granulelor în acest caz este inferioară celor de la peletizarea cu leşii sulfitice şi numai pentru un procent de 21,4% lapte de var în şarjă este mai ridicată (tabela 4).

CONCLUZII

Studiul mai sus prezentat demonstrează că în cazul concentratelor plumboase tip Ruşchiţa o bună peletizare, urmărind obţinerea unor granule rezistente din punct de vedere mecanic, nu se poate realiza numai prin simpla umezire a materialului cu apă. În acest caz este necesară introdu

cerea unor substanțe, care să reacționeze din punct de vedere chimic cu componenții minereului, dînd compuși ce măresc rezistența mecanică a granulelor, sau produc o orientare a moleculelor de apă, care permite apariția unor forțe intramoleculare și interionice și modificarea tensiunii superficiale, asigurînd astfel stabilitatea granulelor obținute.

Utilizarea laptelui de var va îmbunătăți condițiile peletizării în cazul realizării sale la cald.

În cazul unui adaos de leșii sulfitice peletizarea se poate efectua în bune condiții chiar la rece.

S-au stabilit o serie de condiții ale procesului de peletizare, care concordă cu teoria agregării sistemelor fin disperse. Încercările făcute au demonstrat că umiditatea inițială, timpul de peletizare și viteza de rotire a tamburului sînt niște factori care se influențează reciproc, valorile lor optime trebuind să fie determinate experimental în funcție de mărimea granulelor ce urmează a fi obținute.

Primită la redacție la data de 28 aprilie 1959

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Вопрос грануляции рудных концентратов черных и цветных металлов начал приобретать за последнее время крупное практическое значение.

В цветной металлургии грануляция сульфитных концентратов может найти широкое применение для приготовления шихты ввиду обжига в многоподовых печах для спекания или обжига в кипящем слое.

В настоящей работе излагаются некоторые теоретические вопросы процесса грануляции, а также результаты лабораторных испытаний поведения свинцовых концентратов РНР при окатывании. Испытаниям подвергался свинцовый концентрат из Рушкицы, имеющий следующий состав: Pb = 75,3%, Cu = 0,3%, Zn = 3,9%, Fe = 0,66%, CaO = 1,1%, SiO_2 = 1,9%, S = 14,2%.

Для окатывания был использован вращающийся барабан диаметром 160мм и длиной 250мм с регулируемой скоростью вращения (7–42об/мин.). Целью настоящей работы являлось установление влияния влажности, продолжительности процесса, скорости вращения барабана и добавок на величину полученных гранул и их механическую прочность, наиболее важных параметров с точки зрения транспорта и дальнейшей металлургической обработки.

Было также установлено влияние температуры (700—850° С) на механическую прочность гранул.

Полученные результаты доказывают, что в случае свинцовых концентратов из Рушкицы, хорошую грануляцию с прочными гранулами

нельзя осуществить простым увлажнением материала водой. Для этого необходимо вводить вещества, реагирующие с концентратом и образующие соединения, повышающие прочность гранул или, в результате ориентирования молекул воды, приводят к появлению межмолекулярных и межионных сил и к изменению поверхностного натяжения, обеспечивая таким образом устойчивость гранул.

Применение известкового молока улучшает условия грануляции при горячей обработке.

Добавка сульфитного раствора позволяет производить грануляцию при холодной обработке.

Проведенные испытания показали также, что процент сульфитного раствора, подолжительность грануляции и скорость вращения барабана являются взаимообусловливающими факторами, причем их оптимальные величины необходимо определить опытным путем в зависимости от крупности гранул. В данных условиях оптимальное содержание сульфитного раствора равнялось 6—7%, оптимальная скорость вращения — 28 об/мин., а оптимальная продолжительность — 5 минутам.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние содержания сульфитного раствора в шихте на размеры полученных гранул.

Рис. 2. — Влияние содержания сульфитного раствора на сопротивление гранул сжатию.

Рис. 3. — Сопротивление гранул сжатию в зависимости от их крупности.

Рис. 4. — Влияние продолжительности процесса на размеры гранул.

Рис. 5. — Влияние скорости вращения барабана на размеры гранул.

Рис. 6. — Влияние продолжительности нагрева при 750° на сопротивление гранул сжатию.

Рис. 7. — Влияние содержания известкового молока в шихте на размеры получаемых гранул.

ÉTUDE DE LA PELLETISATION DES CONCENTRÉS PLOMBEUX

RÉSUMÉ

Le problème de la pelletisation des concentrés de minerais ferreux et non ferreux a acquis dernièrement une grande importance pratique.

Dans la métallurgie des métaux non ferreux, la pelletisation des concentrés peut trouver une large application dans la préparation de la charge pour le grillage dans les fours à plusieurs étages, pour l'agglomération ou pour le grillage en lit fluidifié.

Dans le présent travail, les auteurs présentent quelques aspects théoriques du processus de pelletisation ainsi que les résultats des essais de laboratoire sur le comportement à la pelletisation des concentrés

plombeux de la R. P. Roumaine. Les essais ont été effectués sur un concentré plombeux de Ruşchiţa ayant la composition suivante : Pb = 75,30 %, Cu = 0,30 %, Zn = 3,90 %, Fe = 0,66 %, CaO = 1,10 %, SiO_2 = 1,90 %, S = 14,20 %.

On a utilisé un tambour rotatif ayant un diamètre de 160 mm et une longueur de 250 mm, et une vitesse de rotation réglable (de 7 à 42 t/min). Le but de ces recherches a été de déterminer l'influence qu'ont l'humidité, la durée du processus, la vitesse de rotation du tambour et les additifs sur la grandeur des pellettes et sur leur résistance mécanique, qui sont les paramètres les plus importants au double point de vue du transport et du traitement métallurgique ultérieur.

On a également déterminé l'influence de la température (700 à 850°C) sur la résistance mécanique des pellettes.

Les résultats obtenus démontrent que si, dans le cas des concentrés plombeux du type Ruşchiţa, on veut obtenir des pellettes résistants au point de vue mécanique, une bonne pelletisation ne peut être réalisée par simple humectation du matériel à éagiu. Il est nécessaire, pour ce faire, d'introduire des substances qui réagissent chimiquement avec le concentré en donnant des composés qu au gmentent la résistance mécanique des pellettes, ou bien produisent une orientation des molécules d'eau, ce qui détermine l'apparition de forces intermoléculaires et interioniques ainsi qu'une modification de la tension superficielle, assurant ainsi la stabilité des pellettes.

L'utilisation du lait de chaux améliore les conditions de pelletisation, lorsqu'elle est effectuée à chaud.

Dans le cas d'une addition de lessive sulfitique, la pelletisation peut être réalisée dans de bonnes conditions même à 15—20°C.

Les essais effectués ont démontré que le taux de lessives sulfitiques, la durée de la pelletisation et la vitesse de rotation du tambour sont des facteurs qui s'influencent réciproquement, leurs valeurs optimales devant être déterminées expérimentalement en fonction de la grandeur des pellettes à obtenir. Dans les conditions où les auteurs ont travaillé, la teneur optimum en lessives sulfitiques a été de 6 à 7 %, la vitesse de rotation de 28 t/min, et la durée optimum de 5 minutes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence de la teneur en lessives sulfitiques des charges, sur les dimensions des pellettes obtenus.

Fig. 2. — Influence de la teneur en lessives sulfitiques, sur la résistance à la compression des pellettes.

Fig. 3. — Résistance à la compression des pellettes, fonction de leur grandeur.

Fig. 4. — Influence de la durée du processus, sur les dimensions des pellettes.

Fig. 5. — Influence de la vitesse de rotation du tambour, sur les dimensions des pel. lettes.

Fig. 6. — Influence de la durée du chauffage à 750°C, sur la résistance à la compression des pellettes.

Fig. 7.I —nfluence de la teneur en lait de chaux sur les dimensions des pellettes obtenus.

BIBLIOGRAFIE

1. А. Г. ГЕРАСИМОВ, Стали, *12*, 1063 (1949).
2. Д. Г. ВИЛЕНСКИЙ, Агрегация почв, ее теория и практическое приложение. АН СССР, Москва, 1945.
3. А. В. ДУМАНСКИЙ, Учение о Коллоидах, ОНТЖ, 1935.
4. Е. Ж. ХОДОРОВ, Цемент, *5*, 23 (1954).
5. Е. Ж. ХОДОРОВ, В. М. КОСОРЕВА, Цемент, *1*, 15 (1955).
6. А. М. ПАРФЕНОВ, Стали, *8*, 23 (1954).
7. J.BEALL, Journal of Metals, *8*, 188 (1950).
8. W. LEHNERTH, Zeitschrift und Erzbergbau und Metallhüttenwesen, *10*, 435 (1954).
9. M. TIGERSCHIOLD, J. Iron and Steel Inst. London, *177*, 13 (1954).
10. K. IANECZEK, Hutnike Listy, *1*, 24 (1955).
11. W. A. HOWEN, J. Iron and Steel Inst., *6*, 144 (1955).
12. KURT MAYER, Stahl und Eisen, *10*, 588 (1956).
13. Е. М. ЛЯПУСТИНА, А. Ж. ФЕФЕЛОВ, Труды украинского научно-исслед. хим. Института. Вып. I. Госхимиздат, 1954.
14. * * * Erzmetall, **7**, *1*, 11 (1954).
15. * * * Journal of Metals, **6**, *8*, 900 (1954).
16. И. М. КИТЛЕР, Д. М. ЧИЖИКОВ, М. А. КОВЯКИНА, Труды Института металлургии им. Байкова, вып. 220, АН СССР, Москва, 1957.
17. Г. Я. ЛЕЙЗЕРОВИЧ, Цветные металлы, *5*, 35 (1955).
18. Е. М. ЛЯПУСТИНА, А. А. БАБАЖДАН, В. Д. БУЛАТОВ, Цветные Металлы, *9*, 24 (1956).
19. S. WALLDEN, Tek-Tidskr (Sweden) *86*, 569 (1959).
20. А. Е. ГУРЬЕВ, И. И. ДЗЛИЕВ, В. П. РЯЗАНОВ, Известия высших учебных заведений, Цветная металлургия, *1*, 66 (1958).
21. С. С. ВОЮЦКИЙ, А. Д. ЗАОНЧИКОВСКИЙ, С. Ж. РУБИНА, Коллоидный журнал, **XIV**, I (1952).

FOLOSIREA REZISTIVITĂȚII ELECTRICE CA MĂSURĂ A GRADULUI DE SINTERIZARE

DE

GEORGETA DAN și AURELIA PROTOPOPESCU

INTRODUCERE ȘI JUSTIFICAREA METODEI DE LUCRU ALESE

Dacă se încălzește timp îndelungat o masă liberă sau un comprimat de pulbere dintr-un metal, rezultă un corp rezistent, cu o formă corespunzătoare celei inițiale, producîndu-se deci *legături între suprafețele adiacente ale particulelor de pulbere.*

Domeniul de temperaturi în care încep să se formeze astfel de legături se găsește ceva mai jos decît jumătatea temperaturii absolute de topire a metalului considerat [7].

Acest proces, cu extrem de multe aplicații în tehnica modernă este cunoscut sub numele de sinterizare. Pentru elaborarea unor regimuri raționale și economice ale sinterizării corpurilor metalice, o mare importanță are studiul teoretic al proceselor de sinterizare.

Cu toate întrebuințările numeroase ale sinterizării în tehnică nu s-a ajuns la clarificarea proceselor care sînt responsabile de transformarea unei pulberi într-un corp rezistent.

Un fenomen general care însoțește sinterizarea este contracția. Dimensiunile corpului rezultat sînt — cu unele excepții, ca de ex. presiuni foarte mari, gaze ocluse etc. — mai mici după o perioadă de încălzire, decît la început.

Deci, o dată cu formarea legăturilor dintre particule, porii sînt micșorați prin diverse procese de transport de masă.

După cunoștințele științei actuale sînt implicați mulți factori în ceea ce numim sinterizare. Lucrurile se petrec ca și cum procesul ar fi divizat în mai multe procese, dintre care unul sau mai multe pot determina sinterizarea la un moment dat. De asemenea unele procese pot determina sinterizarea în cazul unui material și altele în cazul altui material.

Factorii care afectează procesul de sinterizare vor fi divizaţi în trei grupe [4]:

1. Factori caracteristici pentru material.
2. Factori caracteristici pentru particulă.
3. Factori caracteristici pentru procedeu.

Toţi aceşti factori determină gradul de sinterizare la un anumit moment.

Datele din literatură referitoare la studiul variaţiei diverselor proprietăţi în cursul sinterizării sînt puţine şi nesistematice. Ele se referă la cercetarea variaţiei rezistivităţii electrice, a greutăţii specifice şi a vitezei de propagare a sunetului pentru cupru [4], a rezistenţei la rupere şi alungire a fierului [1] ş.a.

Deşi diverşi cercetători au puncte de vedere diferite despre mecanismul sinterizării, modificarea de proprietăţi în cursul sinterizării poate fi rezultatul proceselor care au loc:

a) în volumul particulei,
b) în păturile superficiale ale particulei,
c) în volum şi în păturile superficiale.

În funcţie de condiţii poate domina unul sau altul dintre procese.

Într-o discuţie care se poate face referitor la gradul de sinterizare prin urmărirea unei anumite proprietăţi, ca de exemplu rezistivitatea electrică, este necesară precizarea a două puncte şi anume cele care marchează începutul şi sfîrşitul procesului de sinterizare.

În ceea ce priveşte stabilirea acestor limite, se pot face precizări apriori. De exemplu, procesul de sinterizare se consideră complet, cînd densitatea produselor sinterizate tinde către densitatea teoretică a materialului, sau cînd o anumită densitate predeterminată este obţinută. Mai complicată apare determinarea punctului de început al sinterizării. După unii cercetători [4] sinterizarea începe în cursul operaţiilor de comprimare, ca o creştere generală de adeziune, chiar atunci cînd operaţia se efectuează la temperatura ordinară, întrucît ea are loc de fapt la o temperatură suficient de ridicată dacă se consideră scara absolută de temperaturi.

O serie de proprietăţi care variază în cursul sinterizării pot fi măsurate şi analizate ca indicatori ai gradului de sinterizare.

Fiecare metodă poate prezenta unele avantaje sau dezavantaje.

Variaţia de dimensiuni prezintă, mai ales la începutul procesului de sinterizare — valori aşa de mici, încît ele cad în general în afara gradului de preciziune al metodei.

Acelaşi lucru este valabil pentru măsurătorile de densitate. De asemenea măsurătorile de caracteristici mecanice sau termice sînt de mică exactitate şi prezintă valori scăzute fiind vorba de corpuri poroase.

Observaţiile microscopice în condiţiile de lucru obişnuite, cel puţin pînă în momentul în care se manifestă recristalizarea, arată prea puţin.

Viteza de propagare a sunetului ar fi un indicator bun dacă măsurarea ei n-ar fi aşa de complicată [1].

Măsurătorile magnetice se pot efectua numai asupra anumitor materiale.

Metodele electrice prezintă însă o serie de avantaje în urmărirea gradului de sinterizare [5]. Importanța metodei constă în aceea că mărimea și caracterul suprafețelor de contact dintre particulele de pulbere metalică determină în esență toate proprietățile mecanice și fizico-chimice ale corpurilor sinterizate.

Porțiunile de contact dintre particule sînt porțiuni specifice prin care se realizează trecerea curentului electric de la o particulă la alta și deci conductibilitatea (rezistivitatea) trebuie să fie o funcție univocă de mărimea și numărul porțiunilor de contact.

Măsurătorile de rezistivitate pot fi efectuate cu un utilaj simplu și prezintă un indiciu direct al variațiilor care apar în cursul sinterizării în legarea particulelor.

OBIECTUL LUCRĂRII

În studiul de față s-a cercetat modul de variație al rezistivității electrice în funcție de temperatura de sinterizare.

Pulberea întrebuințată a fost pulbere de fier electrolitic, spectroscopic chimic pură și de granulație mai mică decît 60 μ.

Toate probele au fost comprimate cu o presiune specifică de 4 t/cm^2 rezultînd o greutate specifică inițială de $5{,}86 \pm 0{,}05$ g/cm^3 (tabela 1).

Comprimarea s-a efectuat în matriță cilindrică cu diametrul de 10 mm, probele avînd înălțimea aproximativ egală cu diametrul. Nu s-a întrebuințat nici un liant.

S-au efectuat două serii de experiențe.

a) Într-o primă serie comprimatele au fost sinterizate la diverse temperaturi cuprinse între 500 și 1 100°C. Durata de sinterizare a fost pentru toate probele o oră.

b) În a doua serie comprimatele au fost sinterizate succesiv la temperaturi crescînde din sută în sută de grade de la 100—1 100°C.

Durata de sinterizare la fiecare treaptă de temperatură a fost de o oră.

Atmosfera de sinterizare a fost hidrogenul purificat prin trecere peste cupru poros activ pentru eliminarea oxigenului și turnuri de uscare cu hidrat de potasiu, clorură de calciu și pentoxid de fosfor. În acest fel se asigură un conținut în oxigen nu mai mare decît 3.10^{-4} mm [3].

Pentru ambele serii de încercări în afară de determinările de rezistivitate electrică s-au făcut măsurători de dimensiuni și greutate.

MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII

Întrucît valorile de măsurat sînt extrem de mici (tabela 2), pentru a elimina erorile datorite rezistenței conductorilor și rezistențelor de contact s-a utilizat schema punții duble.

Pentru efectuarea măsurătorilor s-a întrebuinţat dispozitivul din figura 1 construit după indicaţiile primite de la Institutul de metaloceramică şi aliaje speciale din Kiev [6].

Probele se fixează cu şurubul *s* prin intermediul piesei de fixare *f* pe placa de bază a dispozitivului. Plăcile metalice inferioare şi superioare

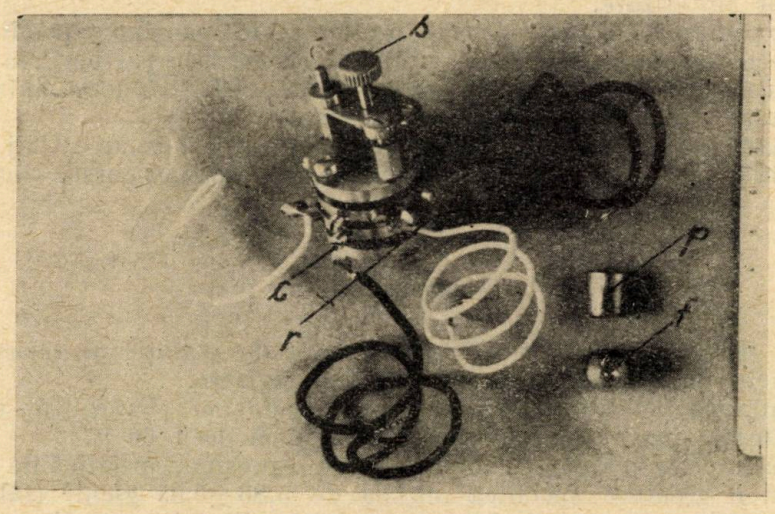


Fig. 1. — Dispozitiv pentru măsurarea rezistivităţii electrice.

prin intermediul şurubului de fixare asigură trecerea curentului — conductori negri.

Pentru realizarea unor contacte bune piesele metalice ale dispozitivului au fost argintate.

Proba *p* fixată în dispozitiv se găseşte într-un tub izolant, în care pătrund vîrfurile şuruburilor de contact *c*, care trec prin două discuri metalice, izolate între ele şi faţă de discurile inferioare şi superioare — conductori albi.

În fiecare disc există 4 şuruburi de contact aşezate pe două diametre perpendiculare între ele ; vîrfurile şuruburilor de contact sînt aşezate riguros într-un plan, cele 2 plane găsindu-se la o distanţă de 6 mm unul faţă de celălalt.

Eroarea provocată de inexactitatea condiţiilor de echilibrare poate fi simţitor micşorată prin introducerea conductorului de legătură *r* confecţionat din cupru, cu secţiune mare [2].

REZULTATE

a) *Variaţiile de volum şi greutate* ale probelor sinterizate la temperaturi cuprinse între 500 şi 1 100°C în vederea determinării rezistivităţii electrice pot fi urmărite în tabela 1.

Tabela 1

Variații de volum, greutate și rezistivitate electrică în cursul sinterizării la temperaturi cuprinse între 500 — 1000°C *)

Nr. probei	Înainte de sinterizare				Temperatura de sinterizare °C	După sinterizare			
	volum cm^3	greutate g	greutate specifică g/cm^3	rezistivitate $\mu\Omega.cm$		volum cm^3	greutate g	greutate specifică g/cm^3	rezistivitate $\mu\Omega.cm$
12	0,867	5,119	5,90	15,38	500	0,866	5,102	5,89	31,8
4	0,924	5,410	5,85	16,78		0,922	5,390	5,84	37,2
13	0,888	5,256	5,91	15,39	700	0,884	5,237	5,92	20,6
15	0,871	5,120	5,87	16,44		0,864	5,098	5,90	25,0
19	0,916	5,353	5,84	16,33	900	0,869	5,127	5,89	23,6
14	0,886	5,213	5,88	16,06	1 000	0,873	5,174	5,92	19,8
17	0,872	5,159	5,91	14,72		0,857	5,102	5,95	23,4
16	0,875	5,153	5,88	15,86	1 100	0,866	5,130	5,92	22,1
18	0,929	5,456	5,87	15,75		0,913	5,383	5,89	19,8

*) Sinterizările s-au efectuat în hidrogen, duratele fiind de o oră.

Se poate constata din tabelă că variațiile de volum și greutate sînt foarte mici mai ales la temperaturi de sinterizare scăzute.

Paralel cu scăderile în volum se pot observa scăderi în greutate. Acestea din urmă se datoresc reducerii urmelor de oxizi pe care le conținea pulberea electrolitică.

La 900°C efectele de micșorare de volum ca și acel de micșorare a greutății specifice sînt maxime.

La 1 000 și 1 100°C aceste efecte rămîn importante—față de cel de la temperaturile de 500 și 700°C — dar sînt ceva mai puțin importante decît la 900°C.

O explicație a acestei comportări ar fi eliminarea vaporilor de apă rezultați prin reducere, mai explozivă la 1 000 și 1 100°C decît la 900°C ; în sprijinul acestei presupuneri este și faptul că acest fenomen pare ușor mai pronunțat la 1 100°C față de 1 000°C.

Variația rezistivității electrice (tabela 1) este foarte importantă în cursul sinterizării.

Chiar în stare comprimată rezistivitatea probelor prezintă variații sensibile, deși s-au utilizat cantități de pulberi și presiuni practic egale. Dacă se reprezintă variația rezistivității în funcție de greutatea specifică, se constată (fig. 2) că această variație este liniară.

După sinterizări, efectuate în diverse condiții de temperatură, desigur că nu se mai poate stabili o astfel de relație întrucît — chiar în ipoteza că evoluția suprafețelor de contact dintre particule se face în mod continuu și deci ar trebui să se mențină proporționalitatea între rezistivitate și greutate specifică — procesul de sinterizare, în cazul experiențelor efectuate are loc în atmosferă de hidrogen și va fi însoțit de reducerea unor filme de oxizi pe care le conține pulberea precum și de un efect de recoacere. Reducerea și recoacerea efectuate în diverse condiții de

temperatură vor lăsa comprimatele cu cantităţi variabile de oxizi şi în stadii diferite referitor la procesul de recristalizare, deci se poate considera că şi puritatea fierului (conţinut în oxizi) şi recristalizarea sînt variabile.

Variaţia rezistivităţii în funcţie de temperatura de sinterizare este reprezentată de curba din figura 3.

Se poate constata că la temperaturi joase de sinterizare rezistivitatea scade mult.

De la 500°C rezistivitatea nu mai prezintă variaţii importante. În general, se poate afirma că variaţia rezistivităţii după sinterizare la tem-

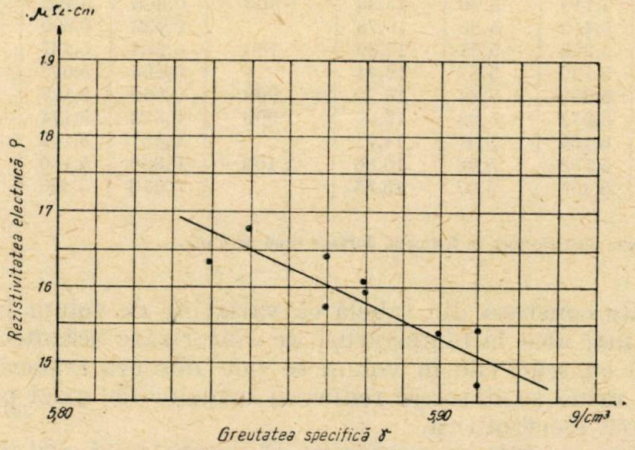


Fig. 2. — Variaţia rezistivităţii electrice a comprimatelor nesinterizate în funcţie de greutatea specifică.

peraturi mai înalte decît 500°C prezintă modificări extrem de lente şi cu viteza în descreştere.

b) În a doua serie de experienţe s-au determinat *rezistivităţile* pe probe care au fost succesiv sinterizate la temperaturi cuprinse între 100 şi 1 100°C.

Rezultatele încercărilor sînt prezentate în tabela 2.

Dacă se urmăreşte variaţia greutăţii în cursul sinterizării (fig. 4) se constată că pierderea în greutate la 100°C este aproape imperceptibilă, dar de la această temperatură pînă la 500°C procesul are loc foarte accentuat.

De la 500°C în sus variaţia este continuă dar foarte lentă pînă la 800°C, temperatură de la care greutatea rămîne aproximativ constantă.

Curbele care arată variaţia rezistivităţii (fig. 5), au mers asemănător.

Micşorarea rezistivităţii însă este mai puternică decît scăderea în greutate.

Căderea importantă de rezistivitate are loc pînă la 500°C. În domeniul de temperaturi de sinterizare cuprins între 500° şi 1100°C scăderea este foarte lentă atingînd valoarea minimă de 17,5 μΩ.cm — faţă de valoarea 10 μΩ.cm corespunzătoare pentru fier pur masiv.

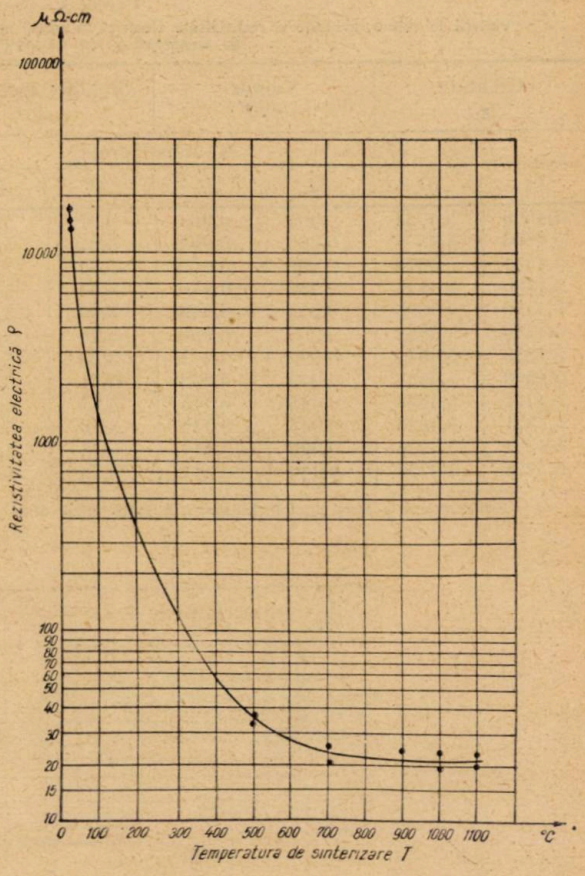


Fig. 3. — Variația rezistivității electrice în funcție de temperatura de sinterizare pentru ciclul *A* de încercări.

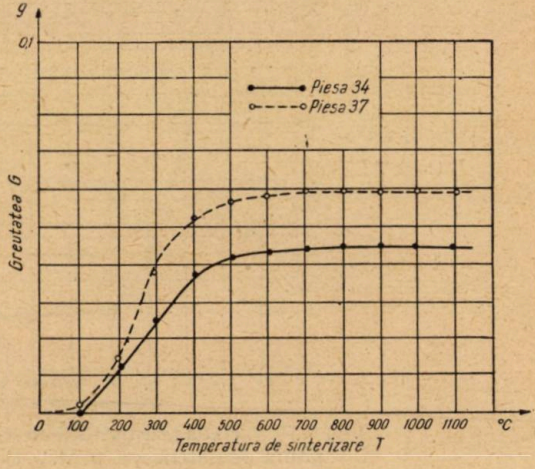


Fig. 4. — Variația greutății probelor în funcție de temperatura de sinterizare pentru ciclul *B* de încercări.

Tabela 2

Variații de volum, greutate și rezistivitate electrică în cursul unor sinterizări succesive în intervalul de temperaturi 100 – 1 100°C *)

Greutate g		Volum cm³		Greutate specifică g/cm³		Rezistivitate μΩ.cm		Temperatura de sinterizare °C
Numărul probei								
34	37	34	37	34	37	34	37	
5,4666	5,4523	0,963	0,961	5,67	5,67	33 674	39 476	20
5,4666	5,4505	0,963	0,961	5,67	5,67	16 980	19 725	100
5,4541	5,4378	0,960	0,960	5,68	5,66	663,0	764,0	200
5,4430	5,4145	0,956	0,956	5,69	5,66	161,7	158,0	300
5,4310	5,4006	0,956	0,956	5,68	5,65	39,0	38,0	400
5,4246	5,3953	0,952	0,950	5,70	5,67	20,7	20,0	500
5,4238	5,3944	0,947	0,947	5,72	5,69	20,4	21,0	600
5,4228	5,3933	0,949	0,953	5,71	5,66	19,2	19,5	700
5,4221	5,3926	0,945	0,945	5,73	5,70	19,4	20,0	800
5,4221	5,3926	0,945	0,945	5,73	5,70	20,6	18,4	900
5,4221	5,3926	0,942	0,944	5,75	5,71	18,7	18,8	1 000
5,4221	5,3926	0,940	0,941	5,76	5,73	17,5	17,7	1 100

*) Sinterizările s-au efectuat în hidrogen, duratele fiind de o oră.

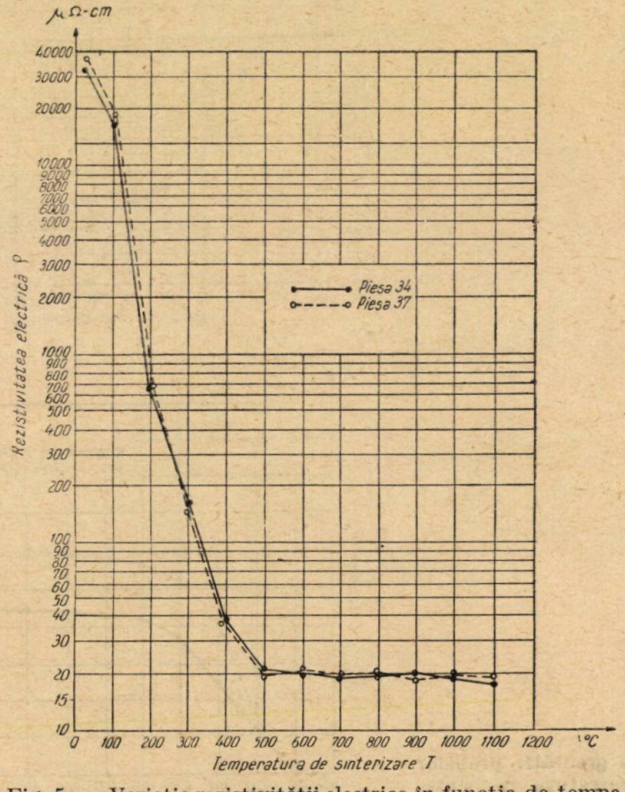


Fig. 5. — Variația rezistivității electrice în funcție de temperatura de sinterizare pentru ciclul *B* de încercări.

Scăderea de greutate înregistrată în curbele din figura 4 corespunde unui proces de reducere. În condițiile experimentale procesul de reducere este foarte pronunțat în domeniul de temperaturi de pînă la 500°C. Pe curbele de variații ale greutăților se poate observa mersul continuu al reducerii pentru cele două probe care au avut conținut în oxigen puțin diferit.

Pînă la 400°C reducerile celor două probe continuă după curbe aproximativ paralele.

Valorile rezistivității aceloraşi probe sînt destul de apropiate. Pînă la 200°C inclusiv proba 37 prezintă o rezistivitate mai mare decît proba 34 — corespunzător unui grad de oxidare mai puternic — ceea ce este în concordanță cu mersul curbelor de variație a greutății.

Între 200 şi 300°C o dată cu procesul de reducere puternic şi de intensitate diferită pentru cele două probe, rezistivitățile îşi schimbă raportul de valori, proba 37 rezultînd a fi mai puțin oxidată.

Acelaşi raport al valorilor rezistivității se păstrează pe intervalul de variații mari ale greutății şi rezistivității, adică pînă la 500°C.

Peste 500°C variațiile greutăților sînt continue şi de extrem de mică valoare, în timp ce rezistivitatea, deşi în general scade, prezintă unele oscilații.

CONCLUZII

1) Din măsurătorile de rezistivitate efectuate pentru ambele cicluri de încercări rezultă că metoda pune în evidență, prin măsurători uşor de efectuat, transformări care au loc în cursul sinterizării.

2) După caracterul variației rezistivității electrice cu creşterea temperaturii distingem două zone de sinterizare delimitate pe anumite intervale de temperaturi.

O primă zonă pînă la 500°C caracterizată prin scăderea puternică a rezistivității cu ridicarea temperaturii.

O a doua zonă cuprinsă în intervalul 500°C pînă la 1 000—1 100°C în care rezistivitatea variază mai puțin, dar modificările, deşi lente, sînt continue.

3) Căderea puternică a rezistivității care are loc la începutul perioadei de sinterizare se datoreşte probabil filmelor de oxizi şi creării contactului metalic. Scăderea mai lentă la temperaturi mai înalte corespunde în oarecare măsură cu creşterea de densitate.

4) Pentru a putea elimina influența proceselor de reducere şi eventual acel al gazelor adsorbite trebuie completate încercările şi prin sinterizări în vacuum.

5) În încercările efectuate, deşi s-a urmărit direct numai influența variației temperaturii de sinterizare, între cele două cicluri de încercări apare şi o diferență de timp, care arată influența de acelaşi fel dar mai puțin accentuată a duratelor crescînde.

Primită la redacție la data de 28 aprilie 1959.

УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КАК МЕРА СТЕПЕНИ СПЕКАНИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

При помощи определения удельного электросопротивления исследовалась кинетика процесса спекания.

Для опытов применялся порошок химически чистого электролитического железа с размерами зерен меньше 60 μ. Спрессованные под давлением 4 т/см² образцы подвергались спеканию в атмосфере водорода, в течение часа, при различных температурах в пределах 100—1 100°.

Были проведены две серии опытов: в первой серии разные образцы подвергались спеканию при различных температах, а во второй — одни и те же образцы были последовательно подвергнуты спеканию при возрастающих температурах.

Оказалось, что измерение удельного сопротивления является наглядным и легко примениммым способом для наблюдения за ходом процесса спекания.

По характеру изменения удельного сопротивления при возрастании температуры, для образцов электролитического железа различаются две зоны спекания, ограниченные определенными интервалами.

Первая зона до 500°, отличающаяся значительным падением удельного сопротивления, по-видимому, из-за процесса восстановления, выделения газов и образования металлического контакта, и вторая зона — выше 500°, в которой удельное сопротивление падает очень медленно, причем это изменение протекает параллельно медленному возрастанию удельного веса.

Влияние продолжительности спекания на качество вытекает из сравнения обеих серий опытов, оно имеет тот же знак, но менее значительно, чем влияние температуры.

Опыты по спеканию в вакууме необходимы для дополнения истолкования вида кривых изменения удельного сопротивления.

Наименьшие значения, полученные для удельного сопротивления, были 17 μ ом-см при удельном весе 5,73 г/см³, по сравнению со средним значением 10 μ ом-см для монолитного чистого железа.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Прибор для измерения удельного электросопротивления.

Рис. 2. — Зависимость удельного электросопротивления неподвергнутых спеканию прессованных образцов от удельного веса.

Рис. 3. — Зависимость электрического удельного сопротивления от температуры спекания для серии опытов *A*.

Рис. 4. — Зависимость удельного веса образцов от температуры спекания для серии опытов *B*.

Рис. 5. — Зависимость удельного сопротивления от температуры спекания для серии опытов *B*.

LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE EN TANT QUE MESURE DU DEGRÉ DE FRITTAGE

RÉSUMÉ

Les auteurs ont etudié la cinétique du processus de frittage par des déterminations de la résistivité électrique.

Une poudre de fer électrolytique, chimiquement pure à la spectroscopie et ayant une granulation inférieure à 60μ, a servi aux essais. Les comprimés, pressés à 4 t/cm^2, ont été frittés en atmosphère d'hydrogène — une heure durant — à des températures comprises entre 100 et 1 000°C.

Deux cycles d'essais ont été effectués : au cours du premier cycle, divers échantillons ont été frittés à différentes températures ; au cours du second cycle, les mêmes échantillons ont subi des frittages succesifs, à des températures croissantes.

On a constaté que la mesure de la résistivité électrique donne des informations précieuses et se prête à une application facile pour suivre le processus de frittage.

Selon le caractère des variations de la résistivité électrique en fonction de l'élévation de la température, on peut distinguer, pour les échantillons de fer électrolytique, deux zones de frittage, délimitées entre certains intervalles :

Une première zone, jusqu'à 500°C, caractérisée par une forte diminution de la résistivité — due probablement à la réduction, à l'élimination des gaz et à la création d'un contact métallique — et une seconde zone, au-dessus de 500°C, où la diminution est très lente, allant de pair avec une lente augmentation du poids spécifique.

L'influence des durées résulte qualitativement de la comparaison des deux cycles d'essais ; elle est de même sens, mais moins importante que l'influence de la température.

Des essais de frittage dans le vide sont indispensables pour compléter l'étude de l'aspect des courbes de variation de la résistivité électrique.

Les valeurs minima obtenues pour la résistivité ont été de 17 $\mu\Omega$.cm pour un poids spécifique de 5,73 g/cm^3, par rapport à 10 $\mu\Omega$.cm, qui est la valeur moyenne pour le fer pur massif.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Dispositif pour la mesure de la résistivité électrique.

Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique des comprimés non frittés, fonction de leur poids spécifique.

Fig. 3. — Variation de la résistivité électrique, fonction de la température de frittage, pour le cycle *A* d'essais.

Fig. 4. — Variation du poids des échantillons, fonction de la température de frittage, pour le cycle *B* d'essais.

Fig. 5. — Variation de la résistivité électrique, fonction de la température de frittage, pour le cycle *B* d'essais.

BIBLIOGRAFIE

1. П. А. Андриевский, И. М. Федорченко, *Кинетика измерения при изотермическом спекании железного порошка.* Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Акад. Наук Украинской ССР, Киев, 1958.
2. Baida L. I. şi colaboratori, *Curs general de măsuri electrice.* Ed. energetică de stat, Bucureşti, 1953, 177—178.
3. Bayer F., *Gasanalyse. Methoden der Arbeitspraxis.* Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 1941, 128.
4. Hausner H. H., J. H. Dedrick, *The Physics of Powder Metallurgy. A Symposium held at Bayside.* Ed. by Walter E. Klingston Mc Graw Hill Book Co., 1951, 320—343.
5. Lihtman V. I., Nazarov L. T., *Studiul proceselor de presare şi de sinterizare a pulberilor metalice prin metoda conductibilităţii electrice.* Trad. I.S.R.S. din: Dokladî Akademii Nauk SSSR, **78**, *4* (1951).
6. А. П. Останица, Г. В. Самсонов, В. С. Синельникова, *Установка для измерения электросопротивления при комнатной температуре.* Информационное письмо, *127*, Киев, 1958.
7. Schaarwächter W., *Untersuchungen über die Sinterung von Eisen.* Dissertation. Göttingen, 1956.

MECANISMUL CUANTIC DE FORMARE A PULBERILOR METALICE PRIN ELECTROLIZA LA DENSITĂȚI RIDICATE DE CURENT

DE

A. CĂLUȘARU și I. ATANASIU

În articolul anterior*) s-a studiat trecerea de la depunerea compactă la cea pulverulentă în funcție de potențialul electrodului. În cazul cuprului și aurului s-a constatat experimental că pulberile metalice se formează la potențiale mai mari decît acelea care corespund apariției inițiale a curentului limită de difuziune și mai mici decît acelea care corespund separării hidrogenului. Acest fapt experimental nu poate fi explicat pe baza teoriilor existente asupra formării pulberilor metalice prin electroliză.

În cele ce urmează se va schița o teorie care să explice mecanismul de formare a pulberilor metalice prin electroliză cu ajutorul reprezentărilor mecanicei cuantice.

În explicarea fenomenului de electroliză se admite că ionii se neutralizează prin contactul direct al ionului cu electrodul pe care se descarcă. Conform cu mecanica cuantică însă nu este necesar un contact direct, deoarece electronii pot trece spontan de pe metal la ionii pozitivi din soluție. Prima încercare de a explica fenomenele electrolizei cu ajutorul efectului tunel a fost făcută pentru interpretarea fenomenului de supratensiune a hidrogenului de către R. W. Gurney [1]. Ideea de bază a teoriei lui Gurney constă în admiterea necesității de a ridica nivelele energetice ale electronilor din metal printr-un exces de tensiune ; numai în felul acesta electronii au posibilitatea să treacă pe nivelele de energie egală din soluție. Se face uneori afirmația că supratensiunea în teoria lui Gurney este cauzată de necesitatea măririi coeficientului de transparență al barierei de potențial dintre nivelele de energie ale electronilor din metal și nivelele libere ale ionilor din soluție. Analiza lucrării lui Gurney [1] arată însă că acest lucru nu este pe deplin valabil și că rolul principal

*) Studii și cercetări de metalurgie, **II**, *3* (1957).

al supratensiunii în teoria cuantică este de a ridica nivelele de energie ale electronilor din metal. În ceea ce privește coeficientul de transparență, Gurney apreciază doar aproximativ ordinul de mărime, alegînd arbitrar o lărgime a barierei de potențial egală cu 5.10^{-8} cm. Această alegere nu influențează de fapt concluziile teoriei formulate de el. Totuși, dacă se ține seamă și de alte fenomene importante care se produc la limita de separare metal-soluție, trebuie să se recunoască exagerarea lărgimii barierei de potențial. În legătură cu aceasta A. N. Frumkin [2] atrage atenția asupra adsorbției specifice a ionilor de hidrogen la metal, care face ca distanța dintre nivelele din metal și cele din soluție să fie neglijabilă. Acest fapt are ca urmare existența unei probabilități mari de trecere și de aceea Frumkin nu acceptă teoria cuantică a supratensiunii hidrogenului ; totuși el este de acord că schema cuantică poate să fie aplicabilă la unele cazuri ale electrolizei.

În lucrarea prezentă se încearcă să se interpreteze cuantic un alt caz al electrolizei, deosebit de acela luat în considerare de Gurney și anume curentul limită de difuziune. Punctul de vedere adoptat permite explicarea mecanismului de formare a pulberilor metalice prin electroliză la densități ridicate de curent.

1. PELICULA CATODICĂ IN ZONA CURENTULUI LIMITĂ DE DIFUZIUNE

Se admite în general că la curentul limită de difuziune concentrația electrolitului din pelicula de lichid adiacentă catodului este egală cu zero la suprafața acestuia din urmă. Curentul care trece în acest timp este dependent de tansferul de masă la electrod. În ceea ce privește structura stratului dublu electric în zona curentului limită de difuziune, pînă în momentul actual nu există nici o teorie.

În ceea ce privește procesul de neutralizare a ionilor de către electroni, se pot spune următoarele :

Înainte de atingerea curentului limită de difuziune, neutralizarea ionilor din soluție se face practic la suprafața electrodului. În acest timp există lîngă catod un număr de ioni mai mare decît acela care poate să dispară prin neutralizare. Din acest motiv fenomenul de adsorbție specifică pe electrod poate să se manifeste și saltul electronilor de pe catod pe nivelele libere din ioni se face cu o probabilitate foarte mare.

În momentul în care se atinge valoarea curentului limită, concentrația ionilor la suprafața electrodului devine practic zero. Din acest motiv adsorbția specifică a ionilor încetează să mai existe. Începînd de aici, neutralizarea sarcinii ionilor nu se mai face la suprafața electrodului, ci la o oarecare distanță de acesta. Întrucît nivelele ionice libere din soluție sînt limitate de viteza cu care ionii sosesc la electrod prin difuziune, creșterea potențialului la catod nu poate duce la o creștere a numărului de electroni care sar, deși nivelele de energie ale electronilor în metal și probabilitatea de salt cresc cu potențialul aplicat. Din acest motiv distanța medie de neutralizare crește cu creșterea potențialului aplicat. Cu alte cuvinte, limitarea numărului de electroni care pot sări face ca prin creș-

terea potențialului aplicat să se lărgească bariera de potențial prin care trec electronii și prin micșorarea corespunzătoare a probabilității de salt să treacă tot timpul același curent.

Pelicula catodică se compune deci din două zone :

1. Prima zonă are concentrația ionică 0, deoarece datorită probabilității foarte mari de trecere a electronilor pînă dincolo de această zonă ionii sînt neutralizați înainte de a sosi în această regiune.

2. A doua zonă este aceea în care se face neutralizarea ionilor care sosesc prin difuziune ; distanța la care este situată această zonă față de electrod se stabilește în așa fel, pentru ca la potențialul catodic aplicat să existe o probabilitate de trecere astfel ca toți ionii care sosesc prin difuziune să fie neutralizați. Întrucît neutralizarea se face în această zonă relativ depărtată de electrod, adsorbția specifică nu mai este posibilă în acest caz.

2. DEPENDENȚA DISTANȚEI DE NEUTRALIZARE DE POTENȚIALUL ELECTRODULUI

S-a arătat în paragraful anterior că în zona curentului limită neutralizarea ionilor se face prin saltul electronilor de pe metal pe nivelele libere din ioni. G u r n e y [1] a arătat că trecerea electronului de la metal la un ion pozitiv este posibilă cu condiția ca :

$$E_+ > \Phi - V_c \text{ în care } E_+ = J_+ - W_+ - R_n,$$

E_+ este potențialul de neutralizare, Φ lucrul de extracție al electronului din metal, V_c potențialul electrodului în timpul electrolizei față de electrodul reversibil în aceleași condiții (supratensiunea), J_+ potențialul de ionizare, W_+ energia de hidratare a cationului, iar R_n energia potențială reciprocă a ionului și moleculelor de apă apropiate după neutralizare.

În figura 1 este arătat cazul cînd un ion pozitiv ar putea fi neutralizat în fază gazoasă, însă în soluție nu poate fi neutralizat din cauza energiei de hidratare care ridică nivelele libere din ioni. Pentru a se putea face neutralizarea este necesar să se aplice un cîmp exterior care să ridice nivelele electronilor din metal.

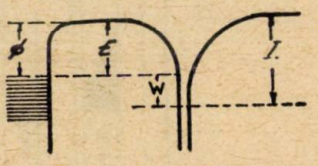


Fig. 1. — Relația între E, W și J pentru ionii pozitivi.

Curentul (numărul de electroni) care trece de pe metal la ioni depinde de :

1) nivelele de energie ale electronilor din metal ;
2) coeficientul de transparență al barierei de potențial ;
3) nivelele de energie libere din ioni.

Conform cu statistica Fermi-Dirac, numărul electronilor liberi ai metalului cu energii cuprinse între w și $w + dw$ este dat de relația

$$n(w) = \frac{A\sqrt{w}}{1 + \exp.\{(w - w_1)/kT\}}$$

unde A este o constantă.

Coeficientul de transparență pentru o barieră dreptunghiulară de potențial este dat de relația [3]

$$P(E) = e - \frac{4\pi x}{h}\sqrt{2mE}$$

în care x este lărgimea barierei de potențial, h constanta lui Plank etc., m masa electronului.

În ceea ce privește repartiția nivelelor libere din ioni, G u r n e y admite că este dată de statistica Boltzmann [1]. Întrucît problema prezentă tratează curentul limită de difuziune este necesar să se considere aceste nivele drept o mărime constantă.

Curentul care trece este dat de relația

$$i_d = K\int_a^b n(E, V)\cdot P(E)\cdot dE$$

în care i_d este curentul limită de difuziune.

Pentru limitele de integrare, G u r n e y a luat valorile E_0^+, respectiv $E_1 - \varepsilon V$. E_0^+ este potențialul de neutralizare, iar E_1 este valoarea lui E care corespunde lui w în statistica Fermi-Dirac, cînd V este zero (lucru de extracție Φ). Justificarea acestor limite este făcută de G u r n e y pe baza graficului din figura 2.

În calculele sale G u r n e y a redus statistica Fermi la o statistică Boltzmann. Simplificarea este perfect admisibilă în cazul studiat de el (trecerea unui curent abia detectabil), dar nu se poate face în cazul studiat în lucrarea prezentă (trecerea curentului limită de difuziune).

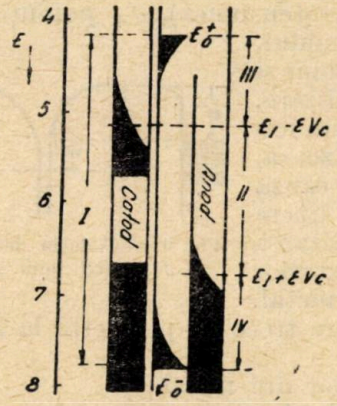


Fig. 2. — Limitele de integrare din teoria lui G u r n e y.

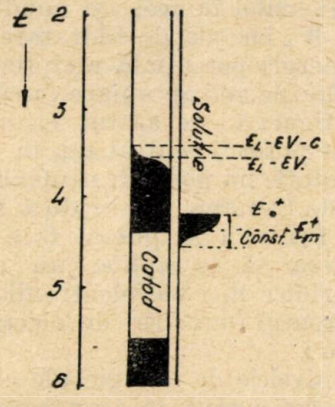


Fig. 3. — Limitele de integrare în cazul curentului limită.

De asemenea, pentru cazul curentului limită de difuziune, limitele de integrare alese de G u r n e y își pierd valabilitatea. Din figura 3 rezultă limitele corecte în cazul curentului limită. Mărirea continuă a potențialului duce la ridicarea continuă a nivelelor electronilor din metal peste potențialul de neutralizare E_0^+. Din acest motiv, în cazul calculării

curentului limită după formulele cuantice, este necesar să se facă integrarea între limitele $E_1 - \varepsilon V - c$ și E_m^+, deoarece porțiunea exponențială a nivelelor libere din ioni este modificată de trecerea continuă a curentului limită. Valoarea lui c este conform figurii 4 de 0,13 electronvolți ($E_m^+ = E_0^+ + c$). Ecuația curentului limită devine

$$i_d = K \int_{E_1 - \varepsilon V - c}^{E_m^+} n(E, V) \cdot P(E) \cdot dE.$$

Dacă se înlocuiesc $n(E, V)$ și $P(E)$ cu valorile lor se obține

$$i_d = K \int_{E_1 - \varepsilon V - c}^{E_m^+} \frac{\sqrt{E + \varepsilon V}}{1 + \exp\{-(E + \varepsilon V - E_1)/kT\}} \cdot e^{-\frac{4\pi x}{h}\sqrt{2mE}} \cdot dE.$$

Aceasta este o relație între supratensiune V (potențialul dinamic al electrodului față de potențialul reversibil al electrodului nepolarizat în aceleași condiții) și distanța medie de neutralizare x. Rezultă că partea a doua a egalității trebuie să fie constantă și egală cu curentul limită de difuziune ; o dată cu creșterea potențialului aplicat V, trebuie să crească și valoarea lui x pentru ca tot timpul să se obțină o valoare constantă. Necesitatea acestei dependențe rezultă din faptul că la o anumită temperatură dată, în aceleași condiții de lucru, toți ceilalți termeni în afară de V și x sînt constanți. Ideea de bază a acestei lucrări este că datorită variației arătate a lui x cu V, x poate căpăta la un moment dat valori care să depășească apreciabil parametrul rețelei cristaline a metalului care se depune ; în felul acesta, metalul cristalizează la o distanță oarecare de catod și urmează să aibă o structură slab aderentă de catod și pulverulentă. Pentru verificarea acestei ipoteze este necesar să se găsească dependența dintre x și V. Dacă la potențialul V, la care s-a găsit experimental că se formează pulberea, se va găsi o valoare pentru x suficient de mare față de parametrul rețelei, ipoteza de mai sus asupra mecanismului de formare a pulberilor este verificată.

Valorile lui x care corespund diferitelor valori ale lui V, astfel ca tot timpul să treacă un curent constant, se obțin din rezolvarea ultimei ecuații. Integrala conținută în această relație nu se poate efectua, de aceea pentru calculul numeric trebuie să se facă o integrare aproximativă ; în acest scop s-a folosit metoda trapezelor. Întrucît limitele de integrare nu sînt prea depărtate, o valoare a numărului de trapeze egală cu 5 ar putea să dea o precizie suficientă pentru calcul. La rezolvarea integralei de față s-a luat pentru acest număr valoarea minimă 8 și maximă 18.

Este de asemenea de remarcat că valorile lui x corespunzătoare valorilor respective ale lui V se pot găsi numai prin aproximații succesive și că pentru fiecare aproximație trebuie efectuată o integrare după metoda trapezelor. Din acest motiv calculele sînt laborioase. Se vor efectua calculele pentru verificarea depunerii pulverulente a cuprului.

În ecuația care trebuie integrată, termenii constanți au următoarele valori numerice cunoscute:

E_1 (lucrul de extracție al electronilor din cupru) = 4,38 eV;
k (constanta lui Boltzmann) = $1{,}38.10^{-16}$ erg/grad;
T (temperatura absolută) = 298°K;
h (constanta lui Planck) = $6{,}6.10^{-27}$ erg. s;
m (masa electronului) = $9{,}11.10^{-28}$ g;
1 electronvolt = $1{,}62.10^{-12}$ erg.

Conform cu indicațiile lui G u r n e y [1] potențialul de neutralizare E_0^+, după cum s-a mai arătat, are valoarea

$$E_0^+ = J - W - R_n$$

în care

J este potențialul de ionizare al cuprului = 645 kcal [4];
W — energia de hidratare a ionilor de cupru = 536 kcal [4];
$E_0^+ = 645 - 536 - R_n = 109 - R_n \cong 4{,}64 \text{ eV} - R_n$.

În lucrarea lui G u r n e y nu sînt date indicații asupra valorilor ui R_n. S-a ales valoarea R_n astfel ca

$$E_m^+ \cong 4{,}4 \text{ electronvolți.}$$

Alegerea arbitrară a valorii lui R_n nu influențează în fond calculele ce se vor efectua.

Înlocuind aceste valori în ecuația anterioară se obține

$$i_d = K_1 \int_{4.23-V}^{4.4} \frac{\sqrt{E+V}}{1 + e^{39.4\,(4.38-E-V)}} \cdot e^{-1{,}03\,x\sqrt{E}} \cdot dE.$$

În această relație constanta K_1 și ceilalți termeni numerici conțin toți factorii de transformare astfel ca E să fie exprimat în electronvolți, V în volți și x în angströmi.

Se notează:

$$A = \frac{\sqrt{E+V}}{e + e^{39.4\,(4.38-E-V)}}$$

și

$$B = e^{-1{,}03\,x\sqrt{E}}.$$

Pentru sistematizarea calculelor s-au alcătuit tabele pentru funcțiile A și B, ținîndu-se seamă de diferitele valori ale lui V și x. Pentru funcția A s-au trasat curbele din figura 4 pentru diferite valori ale lui V, iar pentru funcția B graficele din figura 5 pentru diferite valori ale lui x.

Pe baza acestor grafice s-au calculat prin aproximații succesive valorile lui x pentru valorile corespunzătoare ale lui V, astfel ca integrala

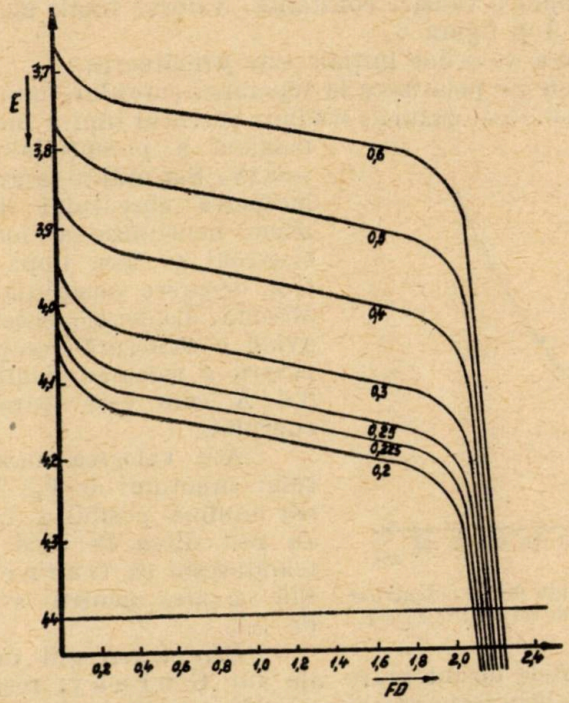


Fig. 4. — Electronii în metal la diferite valori ale lui V.

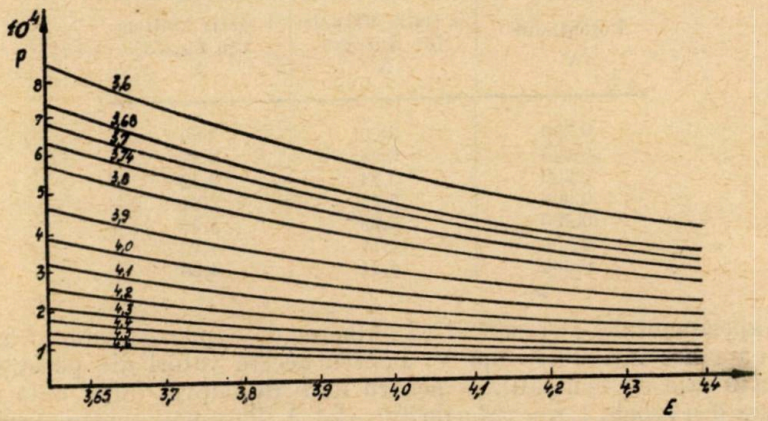


Fig. 5. — Coeficientul de transparență al barierei de potențial pentru diferite distanțe x.

să aibă tot timpul o valoare constantă. Valorile finale ale calculelor sînt date în tabela 1 și figura 6.

Justificarea valorilor inițiale este următoarea :

Din curbele de polarizare la separarea cuprului, date în nota anterioară, rezultă că în toate cazurile studiate curentul limită începe la valoarea maximă a potențialului dinamic de —0,2V. S-a arătat anterior că de la începerea curentului limită de difuziune neutralizarea ionilor de către electroni se face după schema cuantică, deoarece adsorbția specifică este absentă. La acest potențial depozitul avînd o structură compactă, s-a ales pentru x valoarea minimă posibilă de 3,6 Å care este parametrul rețelei cuprului.

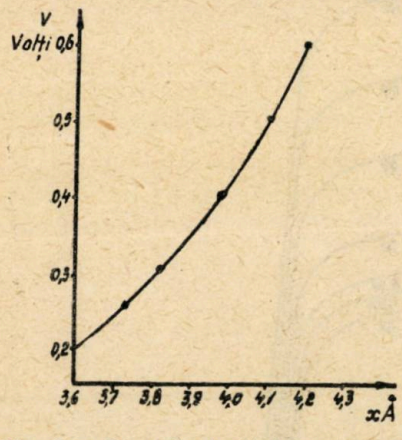


Fig. 6. — Dependența dintre potențialul V și distanța medie de neutralizare x.

Atît valoarea maximă a începutului curentului de 0,2 V, cît și valoarea minimă posibil a lui x de 3,6 Å au fost alese în mod acoperitor. Se reamintește că G u r n e y în calculele sale a ales pentru x valoarea mare de 5Å.

Este interesant de observat că menținînd limitele de integrare ale lui G u r n e y, respectînd sensul curentului, se obțin rezultate aproape identice cu acelea în cazul folosirii limitelor corecte.

Tabela 1

Relația dintre distanța de neutralizare și potențialul aplicat catodului

Potențialul V	x (între limitele lui Gurney) Å	x (între limitele din fig. 3) Å
0,200	3,60	3,60
0,225	3,68	3,67
0,250	3,74	3,72
0,300	3,83	3,81
0,400	3,99	3,98
0,500	4,11	4,10
0,600	4,21	4,20

Experimental s-a constatat că pulberea de cupru se formează la potențialele cuprinse între 0,4—0,5 V. Pentru aceste valori ale potențialului, distanța medie de neutralizare pentru ionii de cupru, după cum rezultă din figura 6 și tabela 1, are valorile 4,0—4,1 Å. Parametrul rețelei cristaline a cuprului fiind de 3,6 Å, urmează că neutralizarea se face la o distanță cu 11—11,5% mai mare decît parametrul rețelei, în momentul trecerii

la forma pulverulentă. Dilatarea maximă a rețelei de cupru constatată experimental este de 0,9% [5]. Dilatarea de 11% este deci imposibilă, rețeaua rezultată fiind în acest caz total instabilă ; rezultă că într-adevăr pulberea de cupru se formează în condițiile cristalizării la distanțe care depășesc apreciabil parametrul rețelei cristaline.

3. DEPUNEREA COMPACTĂ ȘI DEPUNEREA PULVERULENTĂ A METALELOR

Dacă se ia în considerație depunerea metalelor în porțiunea curbei tensiune-curent de sub curentul limită, descărcarea și cristalizarea se fac concomitent. În imediata vecinătate a electrodului există o cantitate de ioni mai mare decît aceea care poate fi neutralizată. Din acest motiv depozitul metalic are o structură compactă.

După atingerea curentului limită, toți ionii de la suprafața electrodului sînt neutralizați ; electronii care se găsesc la potențialul negativ aplicat din exterior trec prin bariera de potențial dintre nivelele din metal și cele din ioni și produc neutralizarea la o anumită distanță. Dacă distanța medie de neutralizare depășește apreciabil parametrul rețelei cristaline a metalului care se depune, cristalizarea se face la început cu parametrii dilatați, iar după aceea atomul nu mai poate continua rețeaua cristalină existentă a metalului catodic și cristalizarea se produce separat. Există deci condițiile cele mai favorabile pentru apariția continuă a germenilor cristalini și cele mai puțin favorabile pentru creșterea cristalelor. Astfel apare un decalaj între procesul de neutralizare și procesul de cristalizare. Neutralizarea ionilor este procesul inițial și se face într-o zonă în care atomul nu se mai găsește în sfera de influență a norului electronic din metalul catodului. Aceasta are drept rezultat formarea cristalelor metalice oarecum separate de electrod, deci formarea pulberilor metalice. Deoarece distanța medie de neutralizare depinde de potențialul aplicat catodului, se poate explica de ce apar pulberile la potențiale mult mai ridicate decît acelea care corespund apariției inițiale a curentului limită. Acesta este de fapt motivul pentru care trecerea de la forma compactă la cea pulverulentă trebuie să se facă în funcție de potențial și nu în funcție de densitatea curentului.

CONCLUZII

1. Pentru explicarea fenomenelor care se produc la curentul limită s-a arătat că stratul dublu electric în această zonă se compune din două porțiuni : una de concentrație zero, adiacentă electrodului care face imposibilă adsorbția specifică, iar cealaltă în care se produce neutralizarea ionilor de către electronii care pot pătrunde din cauza probabilității mari de trecere.

2. Deoarece în zona curentului limită creșterea potențialului nu poate fi însoțită de creșterea curentului, distanța medie de neutralizare trebuie să crească, deoarece se mărește probabilitatea de salt prin creșterea

coeficientului de transparență și ridicarea nivelelor de energie ale electronilor din metal.

3. S-a propus o teorie nouă de explicare a mecanismului de formare a pulberilor metalice, după care acestea se formează atunci cînd distanța medie de neutralizare depășește apreciabil parametrul rețelei cristaline a metalului care se depune, astfel încît cristalizarea se produce oarecum separat de electrod.

4. În cazul cuprului, calculele făcute pe baza aplicării schemei cuantice de trecere a electronilor prin bariera de potențial dintre nivelele din metal și cele din soluție au arătat că distanța la care apare pulberea depășește cu aproximativ 11% parametrul rețelei cristaline a cuprului. Aceste calcule sînt o confirmare cantitativă a ipotezei anterioare, deoarece dilatarea maximă a rețelei, obținută experimental este de 0,9%.

Primită la redacție la data de 28 aprilie 1959

КВАНТОВЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

На основе применения квантовой схемы в электролизе были изучены явления, происходящие в зоне предельного тока. Было доказано, что двойной электрический слой в этой зоне состоит из двух областей: первая из них — область нулевой концентрации—примыкает к электроду и делает специфическую адсорбцию невозможной; во второй происходит нейтрализация ионов электронами, которые могут туда проникнуть из-за большой вероятности прохождения.

В случае меди квантовая формула предельного тока имеет вид

$$i_d = K_1 \int_{4{,}23-V}^{4.4} \frac{\sqrt{E+V}}{1+e^{39.4\,(4{,}38-E-V)}} \cdot e^{-1{,}03x\sqrt{E}} \cdot dE.$$

Это уравнение дает соотношение между потенциалом электрода V и средним расстоянием нейтрализации x. Так как в зоне предельного тока повышение потенциала не может сопровождаться ростом тока, среднее расстояние нейтрализации должно расти, ибо вероятность прохождения увеличивается путем роста коэффициента проницаемости и повышения энергетических уровней электронов в металле.

Соотношение между V и x было получено из вышеуказанного соотношения путем последовательных приближений и графических интегрирований. Произведенные для меди расчеты показали, что расстояние, при котором появляется порошковый металл, приблизительно на 11% превышает параметры кристаллической решетки меди. Максималь-

ное полученное экспериментальное расширение кристаллической решетки равно 0,9%.

На основе этих фактов была предложена новая теория механизма образования порошковых металлов, согласно которой они образуются тогда, когда среднее расстояние нейтрализации значительно превышает параметры кристаллической решетки осаждающегося металла, так что кристаллизация происходит некоторым образом обособленно от электрода.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Соотношение между E, W и J для положительных ионов.
Рис. 2. — Пределы интегрирования по теории Гернея.
Рис. 3. — Пределы интегрирования в случае предельного тока.
Рис. 4. — Электроны в металле при различных значениях V.
Рис. 5. — Коэффициент проницаемости потенциального барьера для различных расстояний x.
Рис. 6. — Зависимость между потенциалом V и средним расстоянием нейтрализации x.

MÉCANISME QUANTIQUE DE LA FORMATION DES POUDRES MÉTALLIQUES PAR ÉLECTROLYSE, À DES DENSITÉS DE COURANT ÉLEVÉES

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les phénomènes qui se produisent dans la zone du courant limite, en appliquant à l'électrolyse le mécanisme quantique. Ils démontrent que la double couche électrique comporte dans cette zone deux portions : l'une, de concentration zéro, adjacente à l'électrode qui rend l'adsorption spécifique impossible, la seconde, de neutralisation des ions par les électrons, qui peuvent y pénétrer en raison de la grande probabilité de passage.

Pour le cuivre, la relation du courant limite est

$$i_d = K_1 \int_{4,23-V}^{4,4} \frac{\sqrt{E+V}}{1+e^{39.4\,(4.38-E-V)}} \cdot e^{-1,03\,x\,\sqrt{E}} \cdot dE.$$

Cette équation représente la relation entre le potentiel de l'électrode V et la distance moyenne de neutralisation x. Etant donné que, dans la zone du courant limite, la hausse du potentiel ne peut être accompagnée d'une hausse du courant, la distance moyenne de neutralisation doit augmenter en raison de l'accroissement de la probabilité de passage, par l'accroissement du coefficient de transparence et de l'élévation des niveaux énergétiques des électrons dans le métal.

La relation entre V et x a été déduite de la relation indiquée par des approximations successives et des intégrations graphiques. Les calculs effectués pour le cuivre ont montré que la distance à laquelle la poudre apparaît dépasse d'environ 11% le paramètre du réseau cristallin du cuivre. La dilatation maximum du réseau, obtenue par voie expérimentale, est de 0,9%.

S'étayant de ces faits, les auteurs proposent une nouvelle théorie pour expliquer le mécanisme de formation des poudres métalliques; selon cette théorie, les poudres se formeraient au moment où la distance moyenne de neutralisation dépasse d'une façon appréciable le paramètre du réseau cristallin du métal qui se dépose, la cristallisation se réalisant, en quelque sorte, à distance de l'électrode.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Relation entre E, W et J, pour les ions positifs.
Fig. 2. — Limites d'intégration de la théorie de Gurney.
Fig. 3. — Limites d'intégration dans le cas du courant limite.
Fig. 4. — Les électrons dans le métal, pour différentes valeurs de V.
Fig. 5. — Coefficient de transparence de la barrière de potentiel, pour différentes distances x.
Fig. 6. — Dépendance du potentiel V de la distance moyenne de neutralisation x.

BIBLIOGRAFIE

1. R. W. GURNEY, Proc. Roy. Soc., A., **131**, 137 (1931).
2. А. Н. ФРУМКИН и сотрудники, *Кинетика электродных процессов*. Москва, 1952.
3. R. W. GURNEY, CONDON, Phys. Rew., **33**, 131 (1929).
4. А. Н. ИЗГАРЫШЕВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, *Курс теоретической электрохимии*. Москва, 1951.
5. О. К. КУДРА, Е. ЖИТМАН, *Электролитическое получение металлических порошков*. Киев, 1952, 23.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL DEFORMĂRII BIMETALELOR PRIN LAMINARE LA CALD

DE

R. FISCHGOLD și I. DRĂGAN

INTRODUCERE

Necesitatea economisirii de metale neferoase precum și de oțeluri de aliere scumpe, a dus la crearea de table sau chiar piese din diferite metale suprapuse (bimetale) în care stratul acoperitor este executat din materialul deficitar. Simultan cu economia considerabilă rezultată, apare o complementare de proprietăți fizice, mecanice și plastice ale celor două (sau mai multe) straturi care aderă între ele obținîndu-se pînă la urmă o comportare satisfăcătoare în condiții de lucru date a întregului ansamblu de metale *placate*.

În literatură sînt descrise numeroase procedee de placare. După W. K e e n e [1] ele pot fi grupate în cinci categorii în funcție de tehnologia de obținere a placării și anume : *a* — prin presare ; *b* — prin turnare ; *c* — prin laminare directă ; *d* — prin sinterizarea de pulberi ; *e* — prin depuneri electrolitice.

Dintre aceste procedee, cele mai importante sînt cele bazate pe deformare plastică la cald [2], [3] — în special laminarea — care pot realiza placarea în cele mai bune condiții.

În cazul laminării, factorii cei mai importanți care favorizează aderarea straturilor între ele sînt : *a* — presiunea totală de laminare ; *b* — temperatura de lucru ; *c* — natura păturilor superficiale de oxizi formate între straturi în decursul încălzirii ; *d* — diferența între valorile proprietăților termice și plastice ale metalelor placate.

Alte lucrări mai recente [4], [5] confirmă părerea că factorii cei mai importanți care influențează asupra desfășurării procesului de placare în cursul laminării sînt temperatura și presiunea de laminare, fără a se aduce însă date experimentale sau practice suficient de concludente. Studiul teoretic și experimental al acestor parametri este încă într-un stadiu incipient.

Prezenta lucrare tinde să aducă o contribuţie în sensul lămuririi interdependenţei dintre reducerea pe înălţime şi lăţire în fiecare strat component.

Pînă în momentul de faţă nu cunoaştem nici un fel de date care să permită stabilirea unei relaţii cantitative sau calitative între factorii care condiţionează desfăşurarea procesului de laminare şi cei care acţionează în sensul favorizării placării. Aceasta este explicabil, mai ales dato-

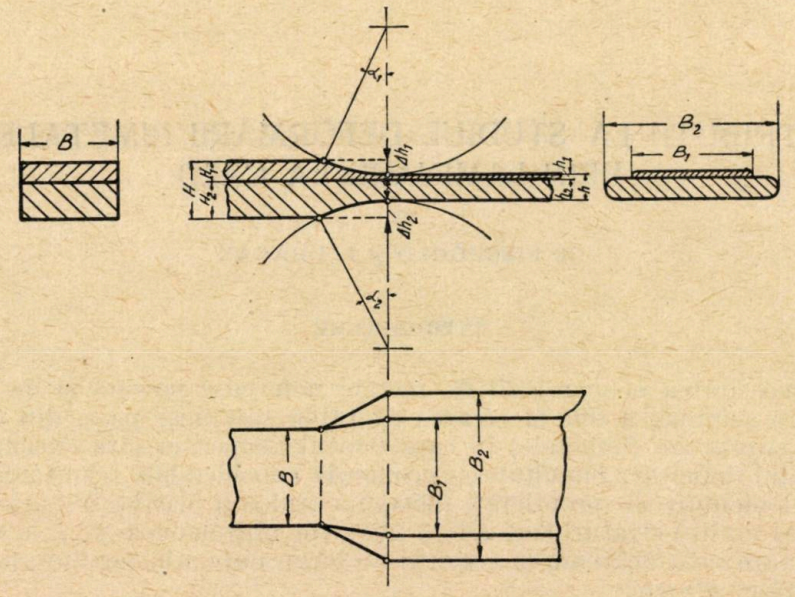


Fig. 1. — Laminarea unei bare bimetalice.

rită faptului că nu sînt aproape de loc cunoscute particularităţile pe care le ia procesul de laminare a unei bare bimetalice sau din mai multe metale în comparaţie cu cazul general de laminare. Lămurirea modului în care se repartizează coeficienţii deformaţiei în diferite secţiuni va permite să se facă un prim pas în direcţia lămuririi acestor particularităţi.

Cazul cel mai simplu de laminare a două straturi metalice diferite între ele ca natură şi proprietăţi este arătat în figura 1. Dacă prin h_1 şi h_2 notăm respectiv grosimile straturilor de oţel şi de metal neferos (mai plastic) după laminare şi prin H_1 şi H_2 grosimile aceloraşi straturi înainte de laminare, reducerile suferite de cele două straturi vor fi definite prin relaţiile :

$$\left.\begin{aligned} \Delta h_1 &= H_1 - h_1 = r\,(1 - \cos\alpha_1) \simeq r.\,\sin^2\frac{\alpha_1}{2} \\ \Delta h_2 &= H_2 - h_2 = r\,(1 - \cos\alpha_2) \simeq r.\,\sin^2\frac{\alpha_2}{2} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Unghiurile de contact α_1 și α_2 vor fi diferite între ele spre deosebire de cazul general de laminare, atît în decursul procesului staționar, cît și în perioada inițială a prinderii. Aceasta este o primă consecință a condițiilor inegale existente pe cele două suprafețe de contact dintre bara bimetalică și cilindri de lucru, care sînt datorate modului deosebit în care se dezvoltă și acționează forțele de frecare între cilindri și straturile respective. Cu cît diferența dintre proprietățile plastice ale celor două straturi va fi mai pronunțată, cu atît inegalitatea condițiilor de frecare și de prindere pe cele două suprafețe de contact va fi mai accentuată. Aceasta provoacă o distribuție diferită a presiunii specifice în zonele de contact superioară și inferioară. Presupunînd că p_1 și p_2 sînt valori medii ale presiunii specifice de laminare exercitate de cilindri asupra stratului de oțel — respectiv asupra celuilalt strat de metal neferos — putem scrie aproximativ că forțele totale de laminare P_1 și P_2 vor fi

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= p_1 \frac{B_1 + B}{2} r \sin\alpha_1 \\ P_2 &= p_2 \frac{B_2 + B}{2} r \sin\alpha_2 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Valorile diferite pe care le capătă lățirile Δb_1 și Δb_2 în cursul laminării sînt cauzate în special de reducerea neuniformă Δh pe care o suferă întreaga secțiune.

După I. M. P a v l o v [6] reducerile parțiale Δh_1 și Δh_2 ale unor straturi metalice suprapuse și laminate într-o singură trecere, sînt invers proporționale cu pătratele rezistenței la deformare opuse de metalele componente ale barei. Nesimetria procesului de umplere a golului dintre cilindri (în raport cu axa de laminare) precum și variația factorului $(P_1 - P_2)$, pot provoca curbarea barei în sus sau în jos, după cum $P_1 > P_2$ sau $P_1 < P_2$, ceea ce în practică se observă foarte des. Reducerile neuniforme ale celor două straturi componente duc la apariția unor tensiuni reziduale suplimentare care contribuie de asemenea la încovoierea barei, astfel încît convexitatea este orientată către stratul mai plastic. Neuniformitatea deformației pe înălțimea barei atrage după sine și o neuniformitate a lățirilor în cele două straturi ce urmează a se placa (numai pentru laminarea la cald).

Vor trebui, desigur, efectuate numeroase cercetări pentru a se stabili ce formule de determinare a lățirii sînt mai potrivite pentru diferite combinații de metale.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

În cursul prezentei cercetări au fost utilizate probe alcătuite din două straturi metalice, din care unul din oțel electrotehnic moale (C = 0,08 ... 0,09 %) și celălalt din metal neferos mai plastic (cupru E sau alamă Am 63). Cele două straturi erau fixate la capete prin cîte un nit cu $\varnothing = 4$ mm. Înainte și după laminare au fost măsurate respectivele dimensiuni (vezi fig. 1) cu ajutorul cărora au fost apoi calculați coeficienții deformației

transversale şi pe înălţime (atît cei totali cît şi la fiecare strat în parte) după formulele elementare :

$$\left.\begin{aligned} \Delta h_{\text{total}} &= \frac{H-h}{H}\cdot 100\,\%, \\ \Delta h_1 &= \frac{H_1-h_1}{H_1}\,100\,\%, \\ \Delta h_2 &= \frac{H_2-h_2}{H_2}\,100\,\%, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

şi

$$\left.\begin{aligned} \Delta b_1 &= \frac{B_1-B}{B_1}\,100\,\%, \\ \Delta b_2 &= \frac{B_2-B}{B_2}\,100\,\%, \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

(indicele 1 se referă la stratul de oţel, iar indicele 2 la stratul de metal mai plastic).

Metodica de experimentare adaptată permite a se urmări modul de repartiţie a deformaţiilor între cele două straturi în decursul procesului de laminare, excluzînd influenţa alunecării dintre acestea (prin nituirea arătată) cum şi a efectului de placare ce se poate ivi în urma dezvoltării efortului de laminare, în special la grade mai mari de reducere. Raportul dintre înălţimile celor două straturi de metal înainte de laminare (notat prin k) era variabil (vezi tabela 1) pentru fiecare serie de eşantioane.

Tabela 1

Valorile adoptate pentru raportul $k = H_1/H_2$

H_1	H_2	k
15	3	5
12	6	2
9	9	1
6	12	0,5
3	15	0,25

Eşantioanele folosite aveau toate aceleaşi dimensiuni (18 × 18 × 100 mm). Ele au fost toate încălzite la aceeaşi temperatură (cca 830°C), după care au fost laminate fiecare într-o singură trecere la un laminor experimental cu cilindri netezi cu diametru de 150 mm. S-a avut grijă ca la introducerea eşantionului între cilindri să fie acelaşi metal la partea superioară spre a păstra constante condiţiile prinderii pe tot parcursul experimentului. Pierderea de temperatură din momentul scoaterii probei şi pînă la introducerea între cilindri a fost aproximativ aceeaşi pentru toate cazurile, eroarea comisă acţionînd deci în acelaşi sens la toate valorile obţinute. Reducerea a fost păstrată de asemenea constantă pentru o serie dată de experienţe, urmărindu-se stabilirea modului în care variază coeficienţii deformaţiei transversale şi pe înălţime în funcţie de schimbarea valorii coeficientului k. În tabela 2 s-au concentrat rezultatele obţinute.

În figura 2 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, sînt redate curbele reprezentînd variaţia reducerilor suferite de straturile de oţel şi de metal neferos, ţinîndu-se seama de constanţa tuturor celorlalte condiţii în care s-a făcut laminarea

Tabela 2

Variația coeficienților de reducere și a lățirii pentru cele două straturi de metal în funcție de gradul total de reducere

k	Oțel-alamă								Oțel-cupru											
	$\Delta h_{total} = 6{,}8$ mm				$\Delta h_{total} = 5{,}8$ mm				$\Delta h_{total} = 3{,}5$ mm				$\Delta h_{total} = 5$ mm				$\Delta h_{total} = 7{,}5$ mm			
	H_1-h_1	H_2-h_2	B_1-B	B_2-B	H_1-h_1	H_2-h_2	B_1-B	B_2-B	H_1-h_1	H_2-h_2	B_1-B	B_2-B	H_1-h_1	H_2-h_2	B_1-B	B_2-B	H_1-h_1	H_2-h_2	B_1-B	B_2-B
5	4,8	2	3	8	4	1,8	4,2	6,2	2,5	1	1,3	3	3,5	1,5	2	4,5	5,6	1,9	5,3	7,8
2	2,2	4,6	3,2	12	1,8	4	1	11,8	1,3	2,2	1,1	2,8	2	3	3,3	5,3	3,4	4,1	5,5	9
1	1	5,8	1	12,2	0,2	5,6	0,6	10,4	0,5	3	0,5	3,5	0,8	4,2	1,5	6,3	1,5	6	3,2	9,3
0,5	0,3	6,9	0,2	11,5	0,5	5,3	0,2	7,3	0,3	3,2	0,6	2,5	0,4	4,6	1	4	0,2	7,3	0,1	8,5
0,2	0,1	6,7	0	7	0,1	5,7	0	6,3	0,1	3,8	0,5	2,5	0,2	4,8	0,8	4,5	0,1	7,4	1	7,3

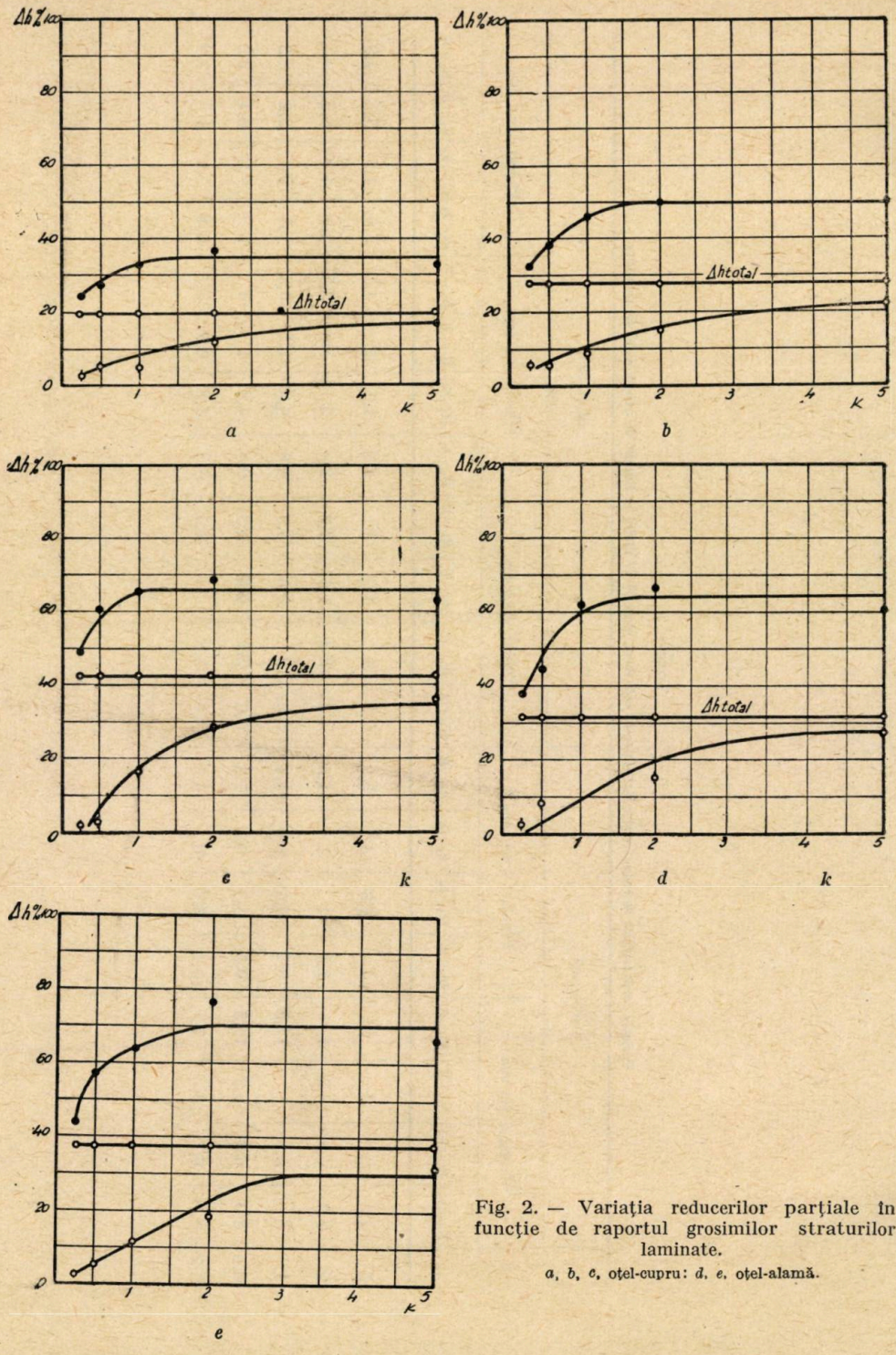


Fig. 2. — Variația reducerilor parțiale în funcție de raportul grosimilor straturilor laminate.

a, *b*, *c*, oțel-cupru: *d*, *e*, oțel-alamă.

şi pentru $\Delta h_{\text{total}} = H/h = \text{const}$. Se observă că gradul total de reducere pe înălţime nu influenţează asupra alurii curbei reprezentative, atît în cazul eşantioanelor din seria oţel-cupru, cît şi în cazul seriei oţel-alamă. Curba superioară reprezentînd gradele succesive de reducere parţială preluate de metalul mai plastic (în cazul nostru metalul neferos) tinde să se intersecteze cu dreapta $\Delta h_{\text{total}} = \text{const}$. în regiunea din extrema stîngă a diagramei pe măsură ce grosimea H_2 înainte de laminare a stratului de metal neferos este tot mai mică. Curba inferioară, reprezentînd deformarea preluată de stratul de oţel, tinde mai puţin clar spre o intersectare cu dreapta $\Delta h_{\text{total}} = \text{const.}$, însă se apropie considerabil de aceasta în cealaltă extremă a diagramei. Există un paralelism destul de accentuat între curba reprezentativă referitoare la oţel şi cea referitoare la metalul neferos. Este de remarcat că pe măsură ce valoarea lui k sporeşte (adică cu cît grosimea H_2 a stratului de metal mai plastic scade), variaţia valorilor lui Δh_1 şi Δh_2 ia un aspect liniar (o dreaptă orizontală), presupunînd bineînţeles că reducerea totală pe înălţime este constantă pentru trecerile luate în consideraţie. Practic aceasta înseamnă că pentru straturi acoperitoare subţiri şi foarte subţiri la calculul schemei de treceri se poate considera cu o suficientă exactitate că $\Delta h_{\text{total}} \simeq \Delta h_2$. Invers, pentru cazul cînd metalul mai plastic este predominant (adică pentru valori reduse ale lui k), se poate admite că $\Delta h_{\text{total}} \simeq \Delta h_1$.

Din examinarea curbelor privind dezvoltarea lăţirii în fiecare strat se pot deduce concluzii analoage (vezi fig. 3 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*); se vede într-adevăr că pentru un Δh_{total} dat, lăţirea creşte repede o dată cu creşterea valorii lui k şi pentru valori suficient de mari ale acestuia ($k > 1$) atît Δb_1 cît şi Δb_2 capătă valori dispuse de asemenea după o dreaptă paralelă cu axa absciselor. Aceasta arată că pentru valori ridicate ale lui k, deformaţia pe înălţime (reducerea) şi cea transversală (lăţirea) tind să fie preluate aproape exclusiv de metalul predominant, în timp ce metalul protector joacă un rol de suprafaţă rigidă, practic nedeformabilă pentru valori foarte mari (sau foarte mici) ale lui k.

Examinarea niturilor cu care erau prinse probele au confirmat experimental faptul că pentru valori ridicate ale lui k, ele se rupeau prin forfecare în timp ce pentru valori mai mici aceasta nu mai avea loc, producîndu-se o curbare a lor cu concavitatea îndreptată după direcţia longitudinală de laminare şi remarcîndu-se un început de placare între cele două straturi.

În figura 4 *a*, *b* s-a trasat variaţia raportului lăţirilor $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$ în funcţie de raportul reducerilor $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$ pentru cele două metale pe baza datelor culese în cursul aceloraşi experienţe. Este de remarcat faptul că pentru toate experienţele făcute, raportul reducerilor parţiale ale celor două metale (pentru una şi aceeaşi trecere) se încadrează în limite mai largi de valori decît raportul corespunzător al lăţirilor $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$. În general, în condiţiile experienţelor noastre $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} < 3$, în timp ce $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2} < 0{,}7$. Cu cît va-

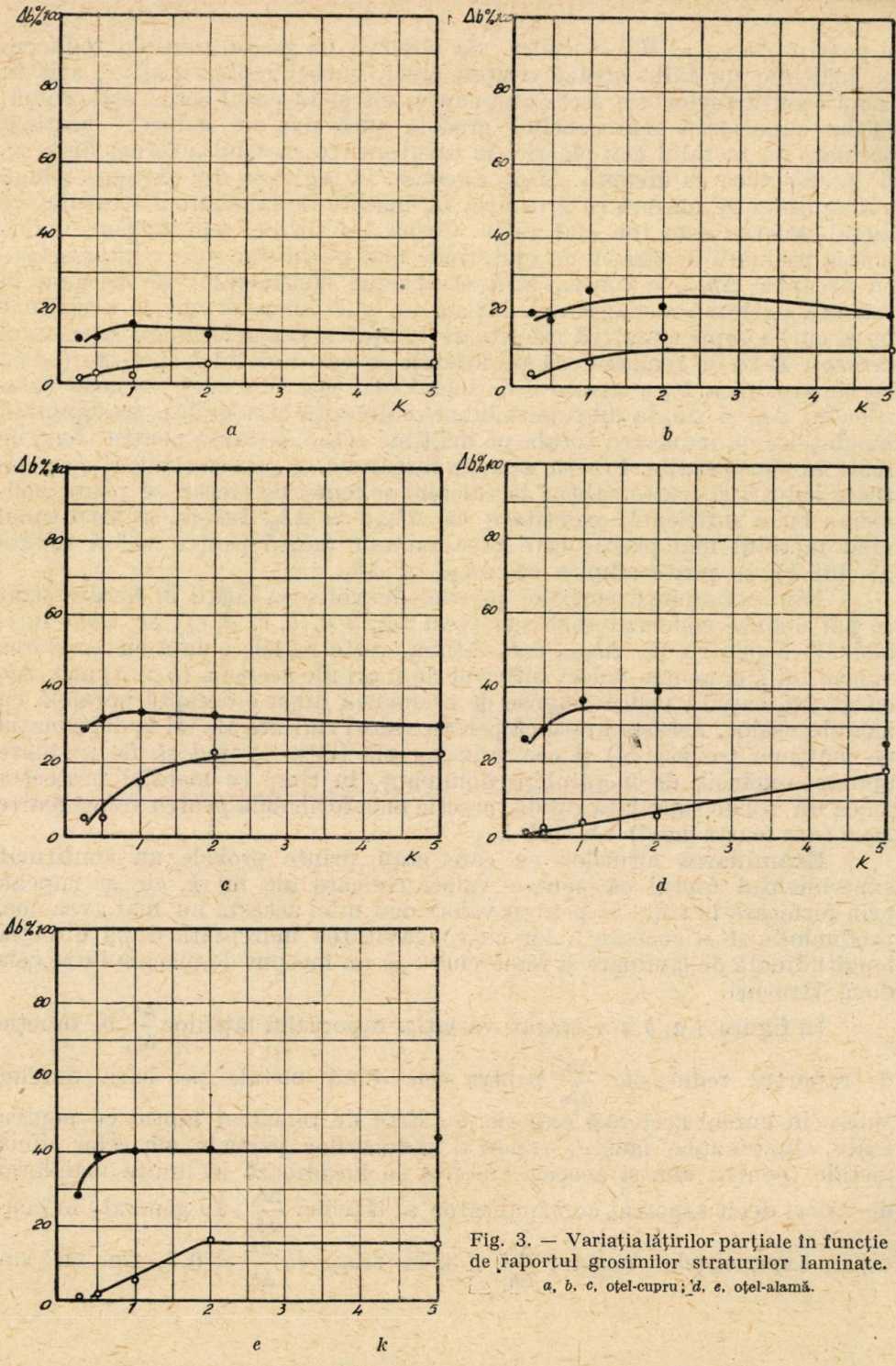
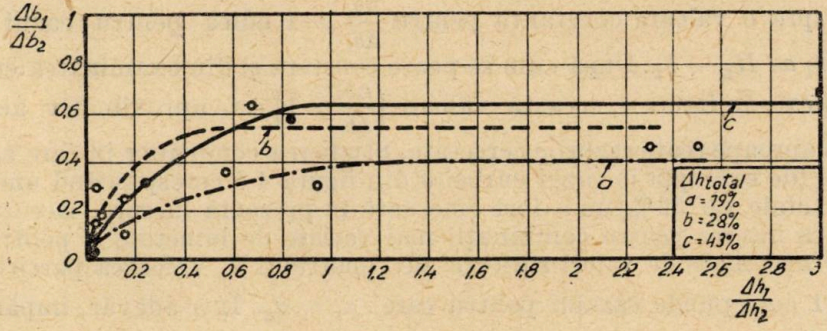
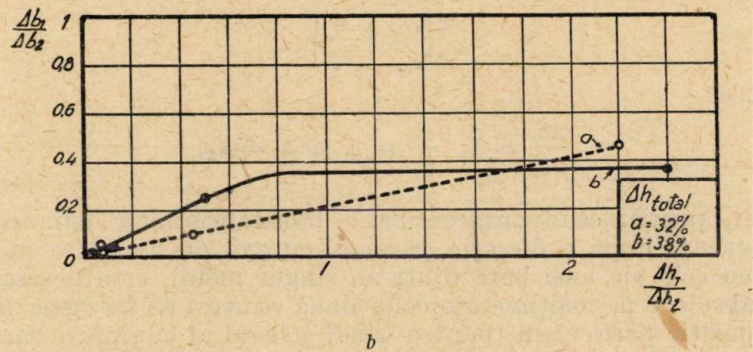


Fig. 3. — Variația lățirilor parțiale în funcție de raportul grosimilor straturilor laminate.
a, b, c, oțel-cupru; *d, e,* oțel-alamă.

lorile lui k sînt mai mici, cu atît punctele reprezentative ale respectivelor curbe tind să se situeze în apropierea imediată a originii. Pentru o valoare dată a raportului $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$ există variații mari ale valorii lui $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$ în funcție de



a



b

Fig. 4. — Variația raportului lățirilor parțiale în funcție de raportul reducerilor parțiale.
a) oțel-cupru; *b*) oțel-alamă.

gradul total de reducere și reciproc. Curbele trasate în diagramele din figura 4 *a*, *b* au o alură foarte apropiată de cele din diagramele reprezentate în figurile 2 și 3. Porțiunea inițială denotă o creștere rapidă a lui $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$ în funcție de $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$, după care urmează o constanță destul de riguroasă a lui $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$. Curba *a* din diagrama reprezentată în figură 4 *b*, care indică o dependență aproape liniară între $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$ și $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$ în intervalul cercetat (adică pentru $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} < 2{,}2$) prezintă o abatere de la alura generală, datorită pro-

babil faptului că începutul palierului este deplasat spre dreapta, în zona corespunzînd unor valori mai ridicate ale lui k.

Reiese deci clar că pe măsură ce stratul de metal mai plastic este mai subțire în raport cu celălalt strat, raportul lățirilor parțiale $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2} = \frac{B_1 - B}{B_2 - B}$ tinde spre o valoare constantă pentru $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} > 1$ adică pentru cazul cînd $H_1 - h_1 \simeq H_2 - h_2$. După cum se poate constata şi din examinarea curbelor indicate în figura 4, această valoare $\left(\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} = 1\right)$ este aproximativ aceeaşi pentru aproape toate cazurile cercetate. Studierea condiţiilor în care au loc abateri (de exemplu în cazul curbei a din figura 4 b corespunzînd unei reduceri totale de 32%) nu a fost efectuată în prezenta lucrare. Aceasta ar prezenta interes pentru combinaţii mai variate de bimetale şi pentru un număr mai mare de valori ridicate ale raportului k. Valoarea particulară $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} = 1$ corespunde cazului pentru care $\alpha_1 = \alpha_2$. Într-adevăr, împărţind formulele (1) şi considerînd că $\sin \frac{\alpha}{2} \approx \frac{\alpha}{2}$, rezultă că

$$\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} \approx \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2, \tag{5}$$

sau pentru

$$\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} = 1, \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 \text{ şi } \alpha_1 = \alpha_2.$$

Deci, pentru ca avansarea barei bimetalice între cilindrii netezi să se efectueze după o direcţie paralelă cu axa de laminare în condiţii identice cu cele ale unei bare dintr-un singur metal, este necesar ca reducerile absolute pe înălţime ale celor două straturi să fie egale între ele. Această poziţie particulară (pentru cazul general al laminării barei bimetalice) condiţionează constanţa raportului lăţirilor parţiale $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$ $\left(\text{pentru } \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} \geqslant 1\right)$.

O examinare a curbelor din figura 4 arată că formula clasică pentru determinarea lăţirii a lui Geuze este inaplicabilă (sau puţin aplicabilă) în cazul laminării unei bare bimetalice. Presupunînd valabilitatea ei pentru fiecare strat în parte, rezultă că :

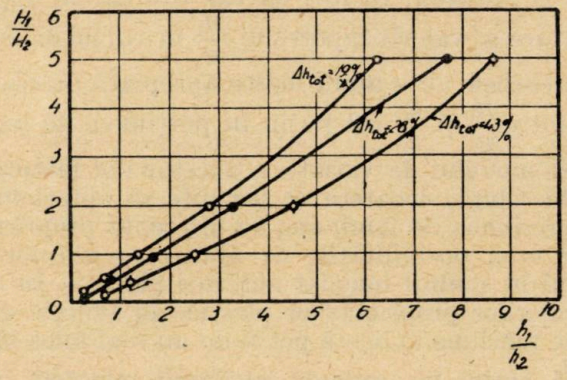
$$\left.\begin{aligned} \Delta b_1 &= a_1 \cdot \Delta h_1, \\ \Delta b_2 &= a_2 \cdot \Delta h_2, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

unde a_1, a_2 sînt coeficienţii lui Geuze
sau

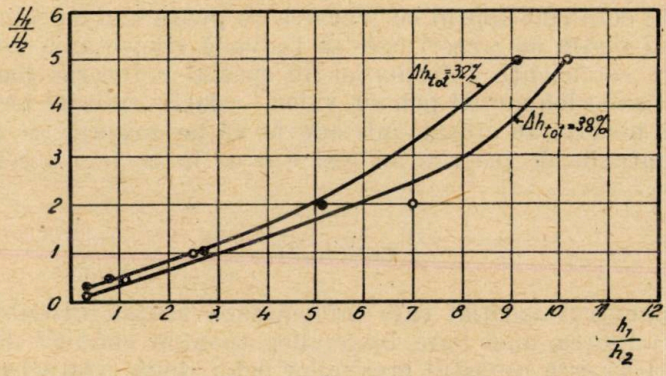
$$\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2} = \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}. \tag{7}$$

După cum s-a văzut, curbele din figura 4 indică o valoare constantă a lui $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$ pentru $k > 1$. Aceasta înseamnă că în acest interval

$$\frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} = \text{const.} \tag{8}$$



a



b

Fig. 5. — Variația raportului grosimilor finale în funcție de raportul H_1/H_2 al grosimilor inițiale pentru o bară bimetalică.
a) oțel-cupru; *b*) oțel-alamă.

Deci între $\frac{a_1}{a_2}$ și $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$ există o relație hiperbolică și întrucît a_1 și a_2 reprezintă funcții complexe de temperatură și de proprietăți plastice ale celor două straturi componente, este evident că din expresia (8) nu pot fi determinați principalii factori care definesc condițiile deformației în momentul *anterior* plăcării și deci formula lui Geuze este în general inaplicabilă pentru cazul laminării de bimetale.

Cît privește cazul pentru care $k < 1$, curba are o alură greu de precizat printr-o ecuație (probabil apropiată de cea a unei parabole) și raportul $\frac{\Delta b_1}{\Delta b_2}$ este și el o funcție mai complicată de $\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$.

O altă dependenţă interesantă este evidenţiată de curbele din figura 5 *a*, *b*, unde s-a urmărit variaţia dintre $\frac{H_1}{H_2}$ şi $\frac{h_1}{h_2}$ în funcţie de gradul total de reducere aplicat. Se vede din examinarea lor că în general raportul iniţial al grosimilor straturilor componente diferă faţă de raportul final (după laminare) al acestora. În nici un caz din datele experimentale nu se observă o păstrare a valorii raportului $\frac{H_1}{H_2}$ în cursul deformării şi după aceea, deşi toate curbele au o alură foarte apropiată de cea a unei relaţii aproape liniară între $\frac{H_1}{H_2}$ şi $\frac{h_1}{h_2}$ cel puţin în porţiunea de început a lor.

Cunoaşterea modului de variaţie a acestor doi factori are o importanţă cu totul deosebită, deoarece ne permite să apreciem în funcţie de temperatura şi presiunea de laminare, de diferenţa proprietăţilor plastice a componenţilor etc., posibilităţile de alunecare a celor două straturi unul faţă de altul în stadiul imediat anterior placării. În special corecta determinare a valorilor proprietăţilor plastice în funcţie de regimul termic şi de stare de tensiune aplicată pot fi de un real folos în determinarea unui raport $\frac{H_1/H_2}{h_1/h_2}$ optim în vederea obţinerii placării. Cercetările lui Keene [1] confirmă faptul că placarea se poate realiza numai în cazul aplicării unui regim de treceri care să prevadă respectarea unei anumite legături între coeficienţii deformaţiei (în special reducerile parţiale), placarea putînd avea loc numai pentru valori relativ ridicate ale lui Δh_{total}. Experienţele noastre au arătat într-adevăr că pe măsură ce Δh_{total} a fost mărit, începuturile de placare au fost din ce în ce mai accentuate.

CONCLUZII

— Parametrul esenţial care influenţează asupra distribuţiei deformaţiei la laminarea unei bare bimetalice (pentru condiţii date de prelucrare plastică) este raportul grosimilor celor două straturi componente $k = H_1/H_2$.

— În cursul laminării, stratul mai gros tinde să preia cea mai mare parte a deformaţiei pe înălţime.

— Alura curbelor $\Delta b = \varphi(k)$ şi $\Delta h = \varphi(k)$ indică o constanţă relativă a reducerilor şi lăţirilor parţiale, pentru valori mai mari a raportului grosimilor straturilor componente ($k > 1$); mărirea valorii reducerii totale nu schimbă calitativ aspectul general al acestor curbe.

— Realizarea unei bune placări este condiţionată de alegerea unor coeficienţi optimi de deformaţie pe înălţime şi în special de stabilirea valorilor celor mai potrivite ale expresiei $\frac{H_1/H_2}{h_1/h_2}$.

— Pentru calcularea valorii lăţirilor parţiale Δb_1 şi Δb_2, formula clasică a lui Geuze este inaplicabilă.

Primită la redacţie la data de 28 aprilie 1959

К ИССЛЕДОВАНИЮ ДЕФОРМАЦИИ БИМЕТАЛЛОВ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе излагаются результаты ряда опытов, касающихся неравномерности деформации биметаллической полосы, при горячей прокатке ($t = 830°$) между двумя гладкими валками, в период, непосредственно предшествующий плакированию составляющих слоев полосы. Были исследованы два ряда образцов (мягкая сталь — медь и мягкая сталь — латунь) при разных степенях обжатия. Было выявлено особо важное значение, которое имеет коэффициент $k = \frac{H_1}{H_2}$ для распределения частичных обжатий и уширений (при заданных условиях прокатки).

Показано также, что в общем случае (при заданном полном обжатии) можно допустить, что при одном пропуске $\frac{H_1}{H_2} \neq \frac{h_1}{h_2}$.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Прокатка биметаллической полосы.

Рис. 2. — Зависимость частичных обжатий от соотношения толщин прокатанных слоев. *a*, *b*, *c* — сталь — медь; *d*, *e* — сталь — латунь.

Рис. 3. — Зависимость частичных уширений от соотношения толщин прокатанных слоев. *a*, *b*, *c* — сталь — медь; *d*, *e* — сталь — латунь.

Рис. 4. — Зависимость отношения частичных уширений от отношения частичных обжатий. *a* — сталь — медь; *b* — сталь — латунь.

Рис. 5. — Зависимость отношения конечных толщин от соотношения H_1/H_2 исходных толщин для биметаллической полосы. *a* — сталь — медь; *b*—сталь — латунь.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA DÉFORMATION DES BIMÉTAUX PAR LAMINAGE À CHAUD

RÉSUMÉ

Les auteurs exposent dans la présente étude les résultats d'une série d'éxperiences sur la non-uniformité de la déformation d'une barre bimétallique, laminée à chaud ($t = 830°C$) entre deux cylindres lisses, pendant la période précédant immédiatement le placage des deux couches composantes. Deux séries d'éprouvettes (acier doux — cuivre et acier doux — laiton) ont servi aux essais pour divers degrés totaux de réduc-

tion. Les essais ont fait ressortir l'importance particulière du facteur $k = \frac{H_1}{H_2}$ en ce qui concerne la répartition des réductions et des élargissements partiels (pour des conditions de laminage données).

Il a été prouvé en outre que, en général, pour une réduction totale donnée, on a, pendant chaque passage, l'inégalité $\frac{H_1}{H_2} \neq \frac{h_1}{h_2}$.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Laminage d'une barre bimétallique.

Fig. 2. — Variation des réductions partielles, en fonction du rapport des épaisseurs des couches laminées. *a*, *b* et *c* — Acier-cuivre ; *d* et *e* — acier-laiton.

Fig. 3. — Variations des élargissements partiels, en fonction du rapport des épaisseurs des couches laminées. *a*, *b* et *c* — Acier-cuivre ; *d* et *e* — acier-laiton.

Fig. 4. — Variation du rapport des élargissements partiels, en fonction du rapport des réductions partielles. —) Acier-cuivre ; —) acier-laiton.

Fig. 5. — Variation du rapport des épaisseurs finales, en fonction du rapport $\frac{H_1}{H_2}$ des épaisseurs initiales d'une barre bimétallique. *a* — Acier-cuivre ; *b* — acier-laiton.

BIBLIOGRAFIE

1. W. KEENE, Iron and steel eng., martie (1953).
2. * * * Métallurgie et constructions mécaniques, *5*, 371—373 (1958).
3. H. LEJAY, Rev. gén. de mécanique, **42**, *111*, 273—278 (1958).
4. Б. Е. БЕЛЬСКИЙ, *Производство горячекатаного листа*. Металлургиздат, Москва, 1953.
5. А. П. СЕМЕНОВ, *Схватывание металлов*. Машгиз, Москва, 1958.
6. И. М. ПАВЛОВ, *Теория прокатки*. Металлургиздат, Москва, 1938.

OBSERVAŢII ASUPRA SERPENTINELOR DIN SUDUL BANATULUI ŞI ASUPRA POSIBILITĂŢILOR DE VALORIFICARE A LOR

DE

OVIDIU BOLGIU, AURELIA DUMITRESCU şi SIGNE FRUCHTER

Masa cea mai importantă de serpentine din sudul Banatului este cea care apare pe Valea Dunării, în amonte de Orşova, între Plavişeviţa şi Iuţi. Aceste serpentine au făcut în ultimii ani obiectul cercetărilor pentru valorificarea lor. Obiectivul principal l-a constituit găsirea unei soluţii pentru extragerea nichelului în condiţii economice acceptabile. A rezultat necesitatea extragerii oxidului de magneziu şi eventual a fierului.

Pentru cantităţi cu totul limitate s-a avut în vedere utilizarea pentru fabricarea sulfatului de magneziu şi a altor săruri, cu eventuala folosire a reziduurilor bogate în silice ca pămînturi decolorante.

Paralel s-a pus şi problema folosirii serpentinelor în fabricarea materialelor refractare din forsterită şi a celor din dolomită stabilizată.

În studiile efectuate s-a ţinut seamă mai ales de caracteristicile chimice ale serpentinelor.

În lucrarea de faţă vom prezenta unele observaţii geologico-mineralogice şi fizico-chimice asupra serpentinelor din Banatul de Sud, din care pot fi deduse concluzii interesante în legătură cu rezultatele obţinute pînă acum şi posibilităţile de viitor ale studiilor de valorificare.

Prezentarea aprofundată a geologiei regiunii de care ne preocupăm a fost făcută de Al. C o d a r c e a, în lucrările căruia [4], [5], [6] s-a ţinut seama şi de toate studiile predecesorilor, studii indicate într-o amplă bibliografie. Aşa fiind nu ne vom referi în genere la lucrările mai vechi. Mai recent a apărut lucrarea lui G. R ă i l e a n u [13], care cuprinde şi studiul părţii de vest a zonei cu serpentine.

Un examen atent al Văii Liubotina arată, că serpentinele din această vale se sprijină pe o distanţă de peste un kilometru de la şosea spre amonte pe o masă de granit (fig. 1), care străbate foarte des prin serpentine metamorfozîndu-le la contact.

Mai la sud de Valea Liubotinei, în Valea Reciței, în Valea Tișoviței și în zona gabroului de la Iuți, rocile provenite din magma granitică sînt mai puțin frecvente ; totuși ele apar ici și colo la zi cu caracter de granit, aplit, pegmatit sau porfir, așa cum a semnalat Al. Codarcea ([4], p. 185 și 187). În partea vestică a masei de serpentine apar, cum arată G. Răileanu ([13], p. 339—349), importantele iviri de porfir din Valea Tișovița, mai jos de administrația minei Baia Nouă.

Analizele chimice (tabela 2) ale granitului de Ogradina, din granitul din Valea Liubotinei și din porfirul citat din Valea Tișoviței prezintă o

Fig. 1. — Profil geologic pe Valea Liubotinei (ridicat de O. Bolgiu și C. Popescu).
a. Cristalinul pînzei hercinice. *b*. Serpentine și gabrouri. *c*. Roci intrusive acide (granite, grano-diorite, aplite și pegmatite) care metamorfozează la contact serpentinele.

mare asemănare, care îndreptățește să se afirme, așa cum a remarcat și Al. Codarcea [4], că ele derivă din aceeași masă magmatică.

Conținutul de oxid de magneziu apare mai mare la cele două roci care pătrund prin masa de serpentine, pe care le metamorfozează la contact.

În aceste condiții serpentinele și gabrourile apar ca o masă relativ subțire de roci neînrădăcinată pe verticala amplasamentului lor actual și pusă în loc anterior intruziunilor de magmă granitică care au dat naștere ivirilor de granite, aplito-pegmatite și porfire. Apare probabil că intruziunile de magmă granitică nu sînt mai vechi decît Carboniferul superior și nici mai noi decît Permianul. În ceea ce privește punerea în loc a rocilor ofiolitice, metamorfozarea serpentinelor la contactul cu granitele, bine vizibilă în Valea Liubotinei, denotă că ele sînt anterioare acestor granite și mai vechi decît Carboniferul superior. Apare probabil, că ofiolitele au fost intruse în timpul mișcărilor tectonice hercinice pe suprafața de alunecare a complexului de Almaj [6] peste filadele de Corbu. Faptul că se găsesc serpentine și în filadele de Vodna [4] denotă că încălecarea hercinică se extindea către est cel puțin pînă peste această zonă.

Rocile ofiolitice apar strivite între cristalinul de Almaj care le încalecă și filadele de Corbu.

Linia de încălecare a cristalinului de Almaj, cu serpentinele și gabrourile prinse sub el peste filade apare de la Dunăre pînă la est de Cerni Vîr.

Granitele de Cherbelezu și Sfîrdinul intruse posterior încălecării hercinice și simultan cu intruziunea granitului de Ogradina, au metamorfozat atît cristalinul de Almaj cît și filadele de Corbu.

Zona de înrădăcinare a serpentinelor, gabrourilor și celorlalte roci ofiolitice dintre cristalinul de Almaj și filadele de Corbu trebuie să fie cău-

tată mult mai la vest, probabil pe linia Urda Mare—Rudina Mare, pe care mai apar intruziuni de serpentine în şisturile cristaline.

Încălecarea hercinică apare în această ipoteză pe circa 20 km de la vest către est.

Existenţa unei pînze solz alcătuită din cristalinul de Poiana Mraconia a fost semnalată de Al. Codarcea ([4], p. 197), iar A. Streckeisen [15] individualizează şi el acest cristalin sub numele de seria de Cătrămăţ, căreia îi atribuie o poziţie tectonică hercinică.

Pînza hercinică a cristalinului de Almaj este acoperită de la Rudina Mare către Cerni Vîr de „Pînza Getică" din al cărui autohton face parte (fig. 2).

Poziţia serpentinelor în pînză sub forma unei lame, relativ subţire, explică şi caracterul de lentile sfărîmate şi foarte mici pe care îl au zăcămintele de cromit, care au fost aduse tectonic din zona de rădăcină mai de la vest, unde ar putea eventual să fie căutate, la adîncimi care sînt greu de precizat şi poate prohibitive pentru exploatare.

Faptul că atît serpentinele cît şi cromitele din ele nu sînt în poziţia lor de formare iniţială este semnalat de N. Petrulian ([11], p. 150 şi 160), care pe baza cercetărilor calcografice şi mineralogice trage şi concluzia unei „tectonice singenetice cu serpentinizarea".

Serpentinele fiind vizibil erodate în timpul Permianului rezultă că tectonica sincronă cu serpentinizarea, la care se referă N. Petrulian, este prepermiană şi face parte din cutările hercinice al căror paroxism a avut loc înainte de Carboniferul superior.

Zona serpentinelor a fost afectată şi de mişcările tectonice mai noi, însă mult mai puţin amplu, prin falieri şi încălecări locale, cum este de exemplu cea din lungul Văii Dunării între Plavişeviţa şi Iuţi.

Prezenţa cromitelor sfărîmate în timpul cutărilor hercinice ne arată că aceste cromite au participat la mişcările tectonice în stare solidă, iar sfărîmarea lor puternică arată că şi roca în care se găseau era tot în stare solidă.

Faptul că spaţiile dintre bucăţile de cromit sfărîmate sînt ocupate de serpentină cristalizată şi nesfărîmată, arată că serpentinizarea rocii iniţiale, probabil dunit [4], a avut loc după sfărîmarea cromitului şi în parte poate în timpul acestei sfărîmări. Cu alte cuvinte rocile ofiolitice au fost antrenate în baza pînzei hercinice de Almaj în stare solidă, aşa cum se consideră probabil ([7], p. 927), cel puţin pentru unele din aceste roci.

Dunitele au fost serpentinizate, iar gabrourile au fost parţial saussuritizate şi uralitizate sincron cu tectonica hercinică şi poate şi puţin posterior acesteia.

Fenomenul de serpentinizare implică temperatură între 100° şi 500°C, ceea ce arată că temperatura masei de dunit intrusă nu putea depăşi 500°C la începutul procesului de serpentinizare.

Faptul că granitele din Valea Liubotinei metamorfozează la contact serpentinele denotă că ele au venit posterior serpentinizării, probabil la sfîrşitul cutărilor hercinice cînd serpentinele au fost faliate şi sfărîmate. În zonele de sfărîmare serpentinele au fost ulterior transformate hidrotermal, ceea ce a contribuit în parte şi la apariţia carbonaţilor.

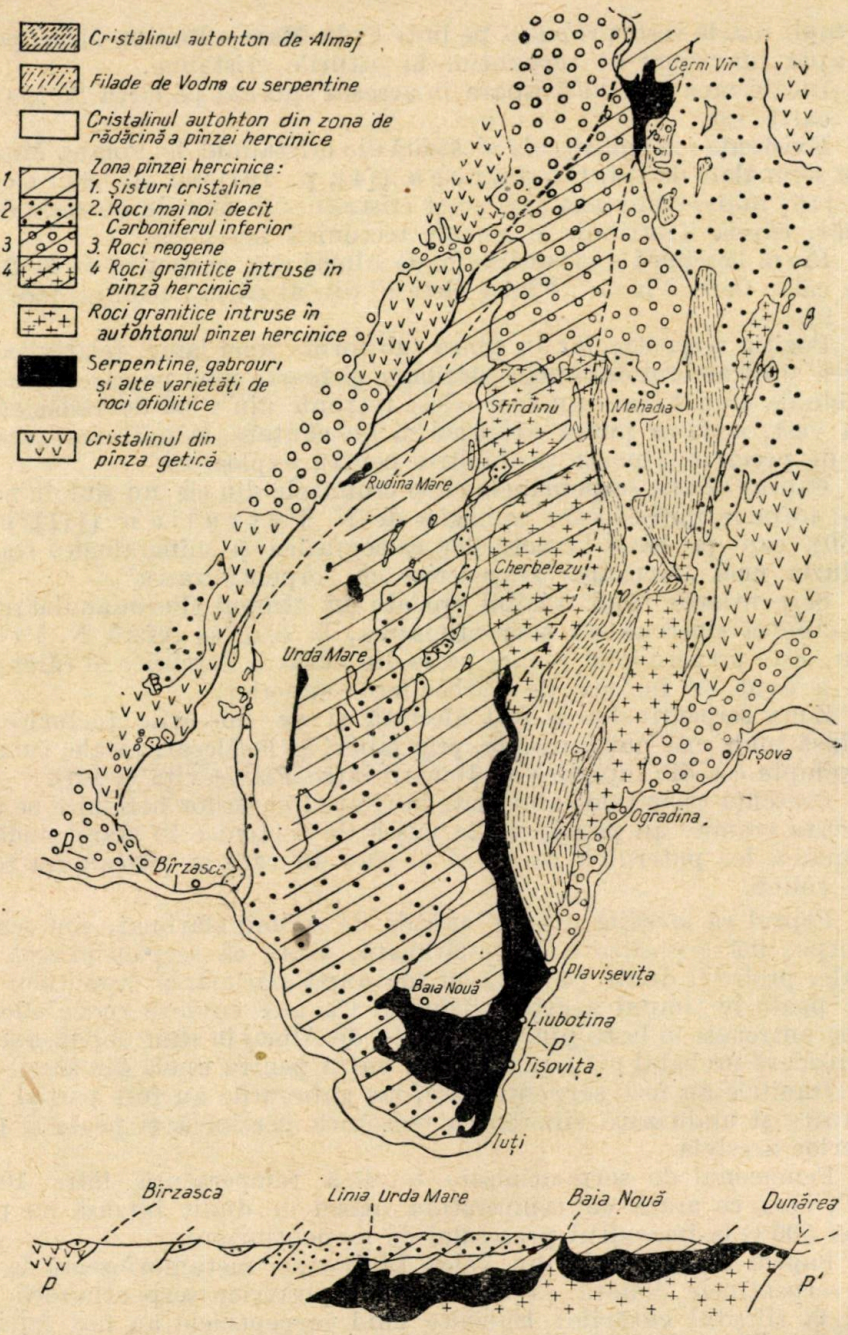


Fig. 2. — Schiţă tectonică a Banatului de sud cu individualizarea pînzei hercinice şi un profil schematic la scară mai mare (cartarea şi pînza getică după Al. Codarcea).

Simultan cu această transformare s-au format în zonele afectate de ea şi hidrosilicaţii de nichel şi magneziu, aşa cum arată M. Savul [14], pe socoteala nichelului existent în serpentine ca element ce se substituie magneziului în mică proporţie. Prezenţa hidrosilicaţilor de nichel şi magneziu în serpentinele alterate hidrotermal nu determină în genere o mărire a procentului de nichel în masa acestor serpentine, dar poate avea influenţă asupra posibilităţilor de extracţie a acestui nichel, ceea ce aşa cum vom arăta mai departe a influenţat rezultatele încercărilor de valorificare.

Zona cea mai puternic afectată de transformările hidrotermale posterioare serpentinizării coincide cu apariţiile granitice din Valea Liubotinei şi se extinde către nord şi sud paralel cu Valea Dunării sub forma unei fîşii lată de circa 1 km şi lungă de circa 6 km.

În legătură cu procesul de serpentinizare este interesantă prezenţa celor „două generaţii de cromit" numite de N. Petrulian [11] cromit I şi cromit II.

Remarcabilul studiu publicat de N. Petrulian asupra cromitelor din Banat epuizează problemele de ordin calcografic şi mineralogic privind structura lor.

Problema, dacă cromitul II mai bogat în fier [11], [17] s-a format tot în faza lichid-magmatică ca şi cromitul I, sau în faza de serpentinizare este pusă de N. Petrulian ([11], p. 160), care crede că : „La formation de la chromite II a eu également lieu pendant la phase liquide-magmatique mais un peu plus tard, probablement au début de la serpentinisation".

Cercetările recente în legătură cu absorbţia oxidului de fier în cromit [3], [16] au arătat că aceasta are loc în stare solidă şi dă naştere începînd de la marginea grăunţilor de cromit I unei noi forme de cromit II mai bogat în fier, adică în care s-a produs o substituţie izomorfă atît de fier bivalent cît şi de fier trivalent constituind un spinel de forma $(Cr, Fe)_2O_3 \cdot FeO$, care poate fi considerat o soluţie solidă de magnetită în cromit. Separarea de magnetită secundară din olivină în timpul serpentinizării este un fenomen bine cunoscut, iar în serpentinele de care ne ocupăm apare foarte clar (fig. 3a, 3b şi 8) şi a mai fost semnalat [4], [12].

În cursul procesului de serpentinizare la temperaturi mai mari de 320°C [3] magnetita în curs de separare din olivină a trecut în parte în soluţia solidă în cromitul I, pe care l-a făcut să se transforme, începînd de la periferie şi pe linii de clivaj, în cromit II.

În felul acesta se explică şi prezenţa cubanitei apărută în faza lichid-magmatică şi în partea din cromitul I devenită în timpul serpentinizării cromit II.

Persistenţa fazei lichid magmatice la începutul serpentinizării — care nu poate avea loc la temperatură mai mare de 500°C — nu este posibilă într-o magmă de tip dunitic.

Complexitatea fenomenelor care au determinat starea actuală a serpentinelor care ne preocupă a făcut ca ele să fie în genere neomogene şi să prezinte diferite verietăţi cu treceri uneori insensibile de la unele la altele.

O împărţire a acestor serpentine în varietăţi a fost făcută de Al. Codarcea [4].

Cunoaşterea mai amănunţită a varietăţilor de serpentine care apar în mase mai mari prezintă interes pentru posibilităţile de valorificare. O cartare a diferitelor varietăţi ar fi putut să fie şi ea utilă.

Se pot distinge cinci tipuri mai frecvente de serpentine, care apar pe văile Liubotina, Reciţa şi Tişoviţa.

Redăm principalele caracteristici macroscopice şi microscopice ale acestor tipuri.

a) În special pe Valea Tişoviţei domină o serpentină compactă, cu aspect grăunţos în spărtură, de culoare verde-negricioasă cînd este nealterată sau gălbuie pînă la ruginie cînd este alterată. Se disting cu ochiul liber sau cu lupa grăunţi de sulfuri.

La microscop apare o structură celulară delimitată în lumină naturală prin şiruri opace de magnetită secundară, care apare şi în pudră fină în interiorul celulelor cu densitate mai mare spre margini (fig. 3*a*). Uneori în lumină polarizată apar clar lamele de antigorit, adesea perpendiculare pe conturul celulelor şi cîteodată limitate spre centrul lor la resturi granulare de olivină rămase încă nealterate (fig. 3 *b*).

Alteori celulele sînt delimitate de lamele de antigorit, care apar ca fibre în secţiune transversală şi care înconjură multe resturi de olivină rămasă neserpentinizată (fig. 5). În cazul serpentinizării totale lamelele de antigorit au dimensiuni şi orientări foarte diferite (fig. 4).

În toate cazurile apar grăunţi de cromit primar relativ mari (fig. 3*a*, 3 *b*, 4 şi 5), cîteodată ocupînd ochiurile unor celule (fig. 5).

Grăunţii de magnetită secundară prezintă, cînd sînt ceva mai mari (fig. 6 şi 20), goluri umplute cu serpentină, iar în marea majoritate se prezintă ca o pulbere fină. Sulfurile prezente sînt pentlandita şi în mai mică măsură bravoitul asociate cu magnetită. N. Petrulian şi L. Buzilă-Steclaci [12] au descris pentru prima dată pentlandita şi bravoitul asociate cu magnetită în aceste roci.

Pentlandita este primară, apare sfărîmată tectonic şi înconjurată de magnetită secundară cu goluri umplute cu serpentină ([12], p. 873). Magnetita secundară apare foarte frecvent fără sulfuri, în jurul sulfurilor s-a format însă în mod constant magnetită secundară. Prezenţa magnetitei primare nu am constatat-o, de altfel conţinutul mic de fier (6,5—11,5%

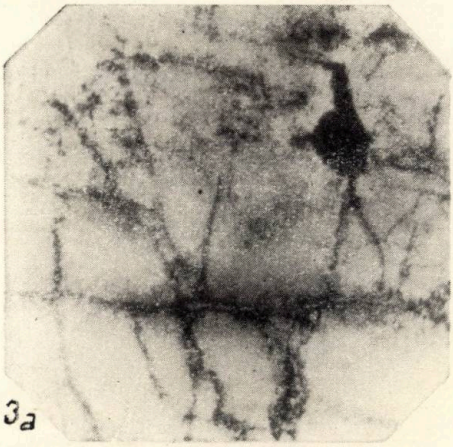
Fig. 3 *a*. — Serpentină tip *a*, lumină naturală, cromit negru sus în dreapta, magnetită fină neagră pe conturul fostelor cristale de olivină, pulbere foarte fină de magnetită în interiorul fostelor cristale, restul secţiunii antigorit şi olivină. Mărire 30 ×.

Fig. 3 *b*. — Aceeaşi cu 3 a, în lumină polarizată; se văd în plus lamelele de antigorit şi un rest de olivină gri închis cu lamele de antigorit perpendiculare pe contur în centrul figurii. Mărire 30 ×.

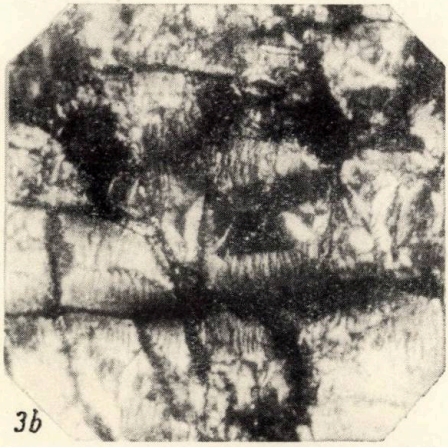
Fig. 4. — Serpentină tip *a*, serpentinizată total cu lamele de antigorit orientate foarte diferit, cromit şi magnetită în negru. Lumină polarizată. Mărire 30 ×.

Fig. 5. — Serpentină tip *a*, cu multă olivină neserpentinizată (albă în ochiurile celulelor), cromit negru primar în ochiurile celulelor. Lumină polarizată. Mărire 30 ×.

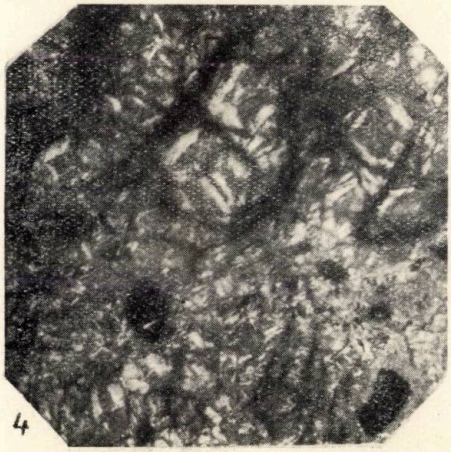
Fig. 6. — Serpentină tip *a*, suprafaţă lustruită, magnetită (gri deschis) în pulbere fină şi un grăunte mai mare cu goluri umplute de serpentină (gri închis). Mărire 160 ×.



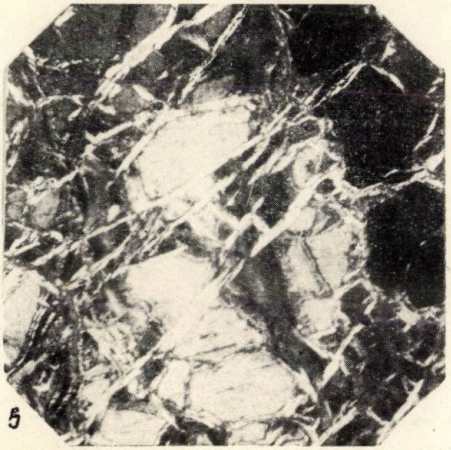
3a



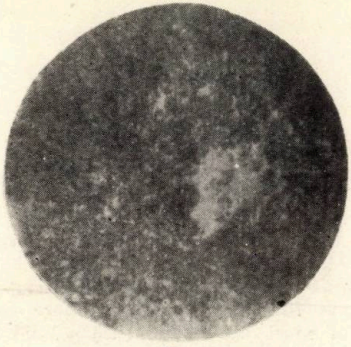
3b



4

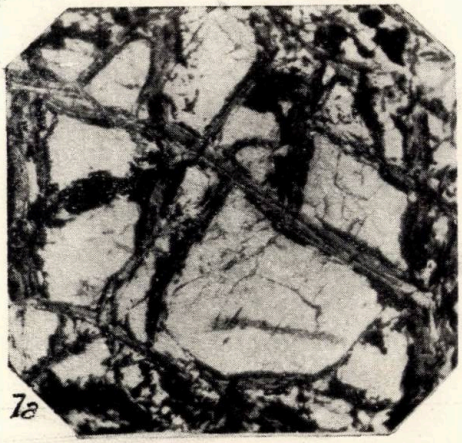


5



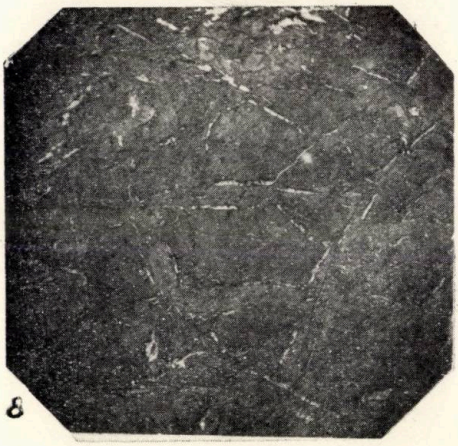
6

Fig. 7 *a*. — Serpentină tip *b*, lumină naturală, aspect celular. Mărire 30 ×.
Fig. 7 *b*. — Aceeași secțiune ca 7 a în lumină polarizată. Se remarcă resturi de olivină (alb) în centrul celulelor. Mărire 30 ×.
Fig. 8. — Serpentină tip *b*, suprafață lustruită, magnetită (albă) în șiruri uneori duble pe conturul celulelor. Mărire 30 ×.
Fig. 9. — Serpentină tip *c*, lumină naturală, magnetită (neagră) pe conturul celulelor în grăunți mai mari, mai fină pe fisuri și pulbere extrem de fină în interiorul celulelor, cristale mai mari de cromit (negru). Mărire 30 ×.
Fig. 10. — Serpentină tip *c*, macrografie, mărime naturală.

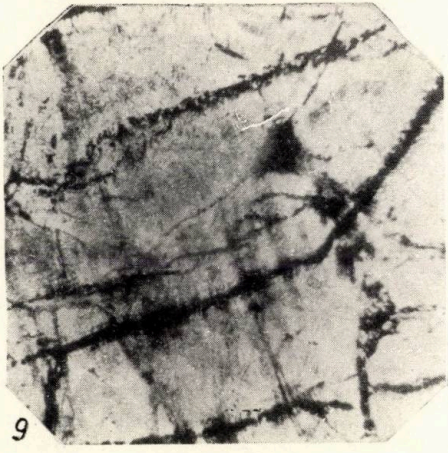


7a

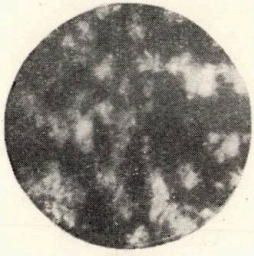
7b



8



9



10

Fig. 11. — Serpentină tip *d*, culoare închis, lumină polarizată, lame și fibre de antigorit în pachete cu orientare paralelă pe amplasamentul fostelor cristale de olivină, cromit (negru) în grăunți de mărime diferită.

Fig. 12. — Serpentină tip *d*, culoare deschisă, lumină polarizată, aureole hialine (gri închis) în jurul grăunților de cromit de dimensiuni variate. Mărire 30 ×.

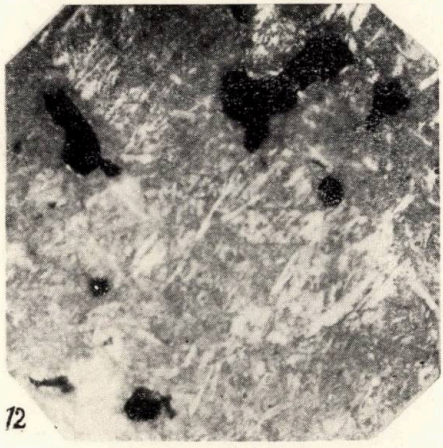
Fig. 13. — Serpentină tip *d*, culoare deschisă, lamele mai mari de antigorit uneori în pachete paralele. Mărire 30 ×.

Fig. 14. — Serpentină tip *e*, albă-gălbuie; petele mici negre sînt alcătuite din magnetită și cromit. Macrografie în mărime naturală.

Fig. 15. — Serpentină tip *e*, albă-gălbuie, cu dungi de magnetită și grăunți mai mici de magnetită și cromit. Macrografie în mărime naturală.

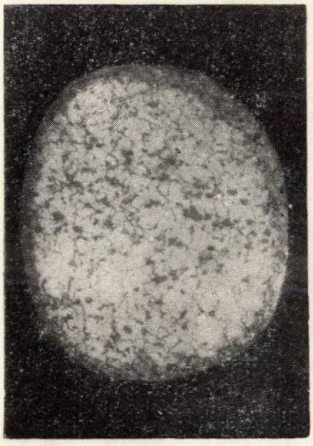
Fig. 16. — Serpentină tip *e*, verzuie-albicioasă cu grăunți mai fini de magnetită și cromit (negre). Macrografie în mărime naturală.

11

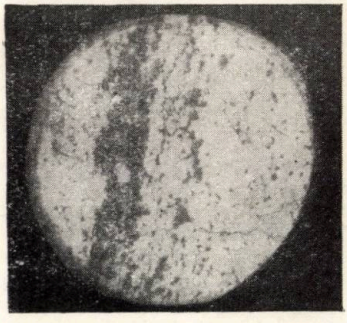


12

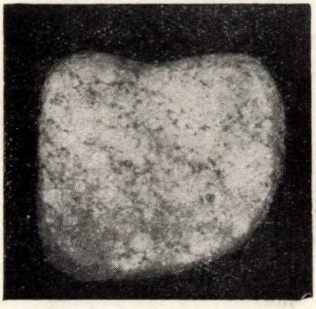
13



14



15



16

Fig. 17. — Serpentină tip *e*, albă, cu aureole hialine în jurul grăunţilor de cromit (negru), masa din antigorit, magnetită şi rar crisotil. Mărire 30 ×.

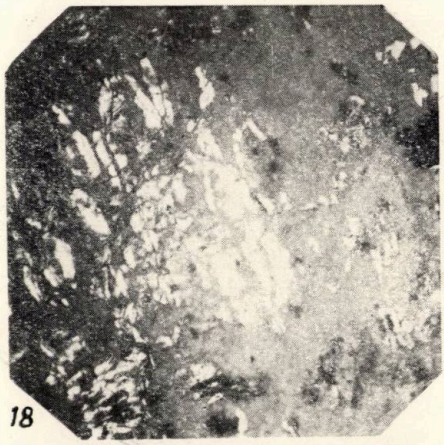
Fig. 18. — Serpentină tip *e*, albă, secţiune subţire iluminată oblic, magnezita apare în culoare albă naturală. Mărire 30 ×.

Fig. 19. — Serpentină tip *e*, albă, lumină polarizată, magnezita apare gri închis, cromitul negru cu goluri şi aureolă hialină de serpentină fără fier. Mărire 30 ×.

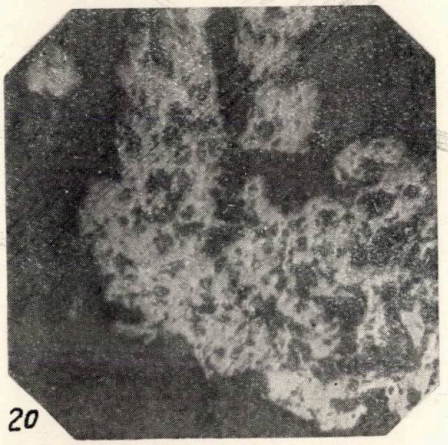
Fig. 20. — Serpentină tip *e*, albă, suprafaţa lustruită, aglomerări mai mari de magnetită (gri deschis) cu golurile umplute cu serpentină. Mărire 160 ×.

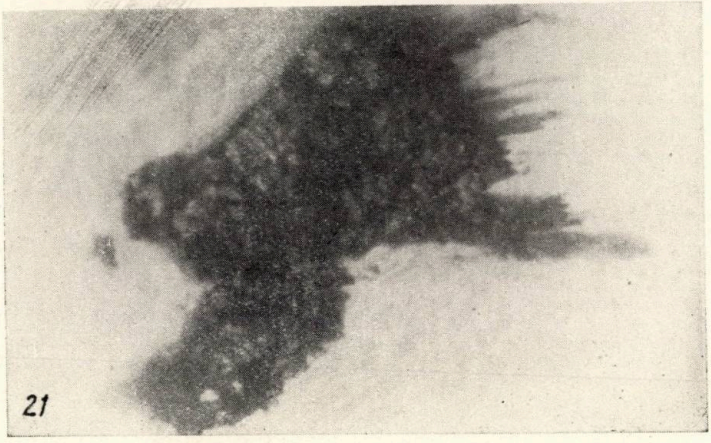
Fig. 21. — Grăunte complex de cromit I, cromit II şi magnetită în serpentină tip *e*, albă. Iluminarea oblică şi prin transparenţă. Cromitul I roşu transparent apare în micrografie gri deschis, cromitul II apare mai negru, iar magnetita secundară (la margini) de culoare neagră şi cu intrînduri fine în masa de serpentină.

17


18

19


20


21

Fe_2O_3) în serpentine credem că nu justifică separarea din faza lichid-magmatică a magnetitei primare din magma dunitică.

b) În zona de la Potcoava și în numeroase alte puncte apare o serpentină neagră cu spărtură cu grăunte fin și uneori cu vine de azbest crisotilic.

La microscop apare clar o structură celulară. În centrul celulelor apar adesea resturi de olivină neserpentinizată (fig. 7*a* și 7*b*) înconjurate de lamele de antigorit orientate frecvent perpendicular pe conturul celulelor (fig. 7*b*).

Magnetita secundară, separată în timpul serpentinizării, conturează în șiruri, formate din grăunți ceva mai mari, fostele cristale de olivină (fig. 8). Cristalele foarte fine de magnetită nu apar în interiorul celulelor. Magnetita apare cîteodată și pe fisuri. Apar și cristale de cromit, în genere mult mai mici decît celulele cu olivină și antigorit (fig. 7*a* și 7*b*). Azbestul crisotilic umple fisuri macroscopice și microscopice.

În acest tip de serpentine nu apar sulfuri.

c) Mult mai rar decît serpentina neagră apare o serpentină neagră-verzuie cu pete verzi-albicioase cu aspect de „piele de șarpe" (fig. 10). Petele de culoare deschisă conțin cristale mari de olivină numai parțial serpentinizate.

Masa de culoare mai închisă are aspect celular cu antigorit lamelar, cu magnetită în șiruri pe conturul celulelor și cu magnetită foarte fină pe fisuri și în interiorul celulelor (fig. 9), sulfurile lipsesc sau sînt foarte rare.

d) Cu o răspîndire mai mare decît a tipului precedent și bine vizibilă în Valea Liubotinei în amonte de pod, apare o serpentină de culoare neomogenă, variind de la verde închis pînă la verde deschis chiar albicios. Se poate distinge o varietate dominant de culoare închisă și alta dominant de culoare deschisă. Ambele varietăți au magnetită în grăunți mai mari, ceea ce se explică prin serpentinizarea totală a olivinei și separarea magnetitei în timpul serpentinizării. Serpentina este în mare măsură fibroasă, atît la varietatea de culoare închisă (fig. 11) cît și la cea de culoare verde deschis (fig. 12 și 13).

Uneori fostele cristale de olivină s-au serpentinizat în fibre paralele. Apar grăunți de cromit de dimensiuni foarte variate, care au un miez de cromit I înconjurat de cromit II, iar în jurul lor apare o aureolă perfect incoloră în lumină naturală, ceea ce denotă că tot fierul din această aureolă a fost absorbit în cromitul II. În fotografiile în lumină polarizată această aureolă apare de culoare gri (fig. 12).

Acest fapt constituie o dovadă în plus a formării cromitului II prin absorbția la periferia cromitului I a fierului în cursul reacțiilor în stare solidă ale serpentinizării.

Sulfurile sînt reprezentate, mai ales în varietatea de culoare închisă, cu aceeași prezentare ca și în tipul *a*.

e) În afară de serpentinele pe care le-am prezentat mai există un tip de serpentine care au suferit transformări profunde după serpentinizare, în legătură cu intruziunile de roci granitice.

O varietate a acestor serpentine este de culoare alb-gălbuie pigmentată cu pete mici negre şi o reţea fină neagră (fig. 14) sau uneori şi cu fişii de pete negre (fig. 15).

O altă varietate este de culoare verzuie-albicioasă cu pete negre mai fine (fig. 16).

Varietatea mai albă este profund transformată, părţile albe fiind aproape lipsite de fier, aşa încît după o separare magnetică şi prin spălare foarte avansată se obţine un material cu 0,8% Fe_2O_3. Cea mai mare parte a cromitului este cromit II, în jurul căruia se văd largi aureole incolore (fig. 17). Sînt cazuri în care se vede trecerea de la cromit I la cromit II şi de la cromit II la magnetită secundară (fig. 21), care se continuă sub forma unor intrînduri fine în masa de serpentină. Este o frumoasă ilustrare a procesului de formare a cromitului II şi al magnetitei secundare în timpul reacţiilor în stare solidă.

Trecerea cromitului I în cromit II şi separarea magnetitei în timpul serpentinizării a fost urmată de transformări similare în timpul proceselor hidrotermale legate de intruziunea magmei granitice. Procesele hidrotermale au avut ca efect şi formarea magnezitei care apare ca o masă criptocristalină relativ opacă de culoare albă (fig. 19), în secţiune gri închis.

Aglomerările de magnetită secundară au crescut (fig. 20), aşezîndu-se adesea în benzi paralele (fig. 15).

Este prezent atît antigoritul cît şi ceva crisotil. Pentlandita şi bravoitul sînt asociate ca şi în celelalte cazuri cu magnetită secundară. În varietatea mai verzuie antigoritul apare în cantitate mai mare.

Prin iluminarea oblică a secţiunilor subţiri se pune bine în evidenţă la microscop magnezita, care apare în aceste condiţii în culoarea sa albă naturală (fig. 18). Sînt cazuri în care serpentina albă este lipsită de sulfuri.

În mod excepţional apare la Tişoviţa o serpentină alterată de culoare ruginie cu magnezită albă.

Această serpentină se exploatează pentru refractare şi săruri de magneziu, dar este în cantitate destul de mică, aşa încît nu influenţează problema valorificării ansamblului serpentinelor. Culoarea ruginie a acestei serpentine se datoreşte fierului din silicaţi care a fost limonitizat.

La microscop se văd şi resturi de olivină neserpentinizată dar alterată. Se întîlnesc şi serpentine cu conţinut mărit de alumină şi uneori cu diaclaze umplute cu calcit (tabelul 2).

Din punct de vedere cantitativ domină serpentinele din tipurile *a*, *b* şi *d*. Serpentina transformată hidrotermal de tipul *e* reprezintă cîteva procente din total. Multe din cercetările de valorificare au avut ca materie primă această serpentină, aşa încît rezultatele lor sînt cel puţin neconcludente pentru celelalte serpentine.

În studiile de valorificare s-a pus insistent problema nichelului din serpentine. Această problemă a fost ridicată pentru prima oară în ţara noastră de Tr. Negrescu şi O. Bolgiu [10], care au evidenţiat şi necesitatea valorificării complexe a serpentinelor.

Problema modului de prezentare a nichelului în serpentine a fost pusă de N. Petrulian şi L. Buzilă-Steclaci [12], care consi-

deră nichelul din serpentine în sulfuri şi ca nichel care înlocuieşte un procent mic de magneziu în reţeaua cristalină a antigoritului.

Pe cale de analiză microchimică calitativă noi am stabilit existenţa nichelului şi în magnezită, probabil sub formă de hidroxid fin diseminat în masa criptocristalină de magnezită.

În resturile de olivină neserpentinizate nichelul este de asemenea prezent în proporţie similară cu cea din antigorit (0,12—0,25%), aşa cum este cunoscut pentru olivină în genere.

În cromit nichelul este de asemenea prezent, înlocuind, cum este bine cunoscut [2], fierul în proporţie de zecimi de procente. Prezenţa nichelului este frumos ilustrată de crustele de garnierit frecvente pe crăpăturile şi suprafeţele de fricţiune din cromit, remarcate de multă vreme [14].

În afară de aceasta nichelul se concentrează în magnetita secundară din serpentine.

Acest fapt este dovedit de creşterea procentului de nichel în concentratele magnetice din serpentinele fără sulfuri asociate cu magnetită.

Lucrînd pe o serpentină de tip *e* cu magnetită în grăunţi relativ mari spre a putea fi separată magnetic, dar fără sulfuri vizibile la microscop şi care la analiza chimică (tabela 1) nu are decît urme de sulf, s-a obţinut un concentrat magnetic cu 0,33% NiO faţă de 0,16% NiO în serpentină. Trecînd în soluţie, cu acid sulfuric 10%, nichelul din ganga de serpentină a concentratului magnetic, se constată că această gangă are sub 0,16% NiO socotind o extracţie numai de 90%, din numeroase încercări dovedindu-se că extracţia atinge 95%.

Nichelul din magnetită nu trece în soluţie şi rezultă un conţinut de NiO în magnetită de peste 0,52%.

Magnetita secundară din serpentine este deci un spinel corespunzător formulei (Fe, Ni)O. Fe_2O_3 care face trecerea între magnetita fără nichel ($FeO.Fe_2O_3$) şi trevorit ($NiO.Fe_2O_3$). Este probabil că magnetita de care este vorba conţine şi ceva magneziu, ceea ce este cunoscut.

Din punct de vedere chimic serpentinele sînt destul de variate. Chiar în acelaşi tip pot apare diferenţe sensibile. În tabela 2 sînt date informativ analizele unor serpentine. Analiza termică diferenţială făcută pe probe medii din diferite tipuri arată (fig. 22—26) dominaţia antigoritului, ceva crisotil, uneori olivină netransformată (probele tip *a*, *b*,*c*) şi în cazul serpentinei transformate hidrotermal (tip *e*) prezenţa magnezitei. Influenţa unora din mineralele în procent mic nu poate fi precizată în aceste analize (ex. magnetita, cromitul şi sulfurile).

Temperatura la care reţeaua antigoritului şi cea a crisotilului sînt total dezorganizate, fără să fi început să se formeze forsterită se constată că este de maximum 700°C. Transformările care duc la formarea forsteritei încep la antigorit după 720° iar la crisotil după 710°C. Aceleaşi constatări rezultă şi din studiul dilatometric (fig. 27—30), care confirmă în totul rezultatele analizei termice diferenţiale. Fără să insistăm acum asupra interpretării de detaliu a curbelor dilatometrice semnalăm că ruperea reţelei antigoritului şi a celei a crisotilului se traduce printr-o puternică micşorare de volum începînd sub 700°C.

Tabela 1

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cs_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Cu	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	NiO	P.C.	CO_2 *)
Serpentină tip *e* albă din Valea Reciţa Mică	31,82	8,64	1,85	1,01	3,36	35,48	urme	0,07	—	0,24	0,14	—	0,16	17,20	11,25
Concentrat magnetic	10,38	48,99	2,81	2,91	0,67	26,49	—	urme	—	—	—	—	0,33	7,32	0,28

*) CO_2 este cuprins în pierderea la calcinare.

Tabela 2

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	NiO	S	SO_3	TiO_2	P.C.	CO_2*)
Granit Valea Liubotinei	69,85	2,01	17,70	1,20	1,30	4,20	2,80						0,50	
Granit Ogradina	74,30	1,10	13,40	2,22	0,68	4,52	3,10						0,45	
Porfir Baia Nouă	74,34	1,12	13,46	2,01	1,28	4,25	3,18						0,42	
Serpentină tip *a* (probă medie)	43,21	9,18	0,70	0,91	33,38			0,07	0,43	0,086			11,65	
Serpentină tip *b* (probă medie)	43,37	8,95	2,50	1,85	31,74			0,35	0,203	0,130			10,62	
Serpentină tip *d* (probă medie)	38,14	8,80	0,85	0,94	35,40			0,15	0,39	0,104			14,30	
Serpentină tip *e* albă (probă medie)	43,03	6,92	2,32	2,59	29,62			0,44	0,27	0,081			14,63	7,25
Serpentină tip *e* verde (probă medie)	42,24	7,59	2,55	1,83	31,11			0,45	0,33	0,101			13,45	5,28
Serpentină tip *e* albă, Reciţa mică	31,82	8,64	1,85	3,36	35,48	9,14	0,24	1,01	0,16		0,07	urme	17,20	11,25
Serpentină tip *e* verde, Reciţa Mare (galerie)	30,36	7,82	3,68	2,81	38,02			0,45	0,15		0,06	urme	16,14	1,38
Serpentină tip *e* verde, Liubotina (pod)	32,32	6,99	1,58	3,32	39,14			0,58	0,21		0,08	urme	15,10	2,14
Serpentină cu cromit Puş-carschi	22,10	11,90	13,25	0,70	31,00			11,00			0,05		10,00	

*) CO_2 este cuprins în pierderea la calcinare.

Formarea forsteritei are loc de asemenea cu o micşorare de volum bine marcată la cca 800°C. La probele cu conţinut mai mare de olivină, care nu se transformă, rezultă o contracţie permanentă, pînă la 1000°C, mult mai mică (fig. 28).

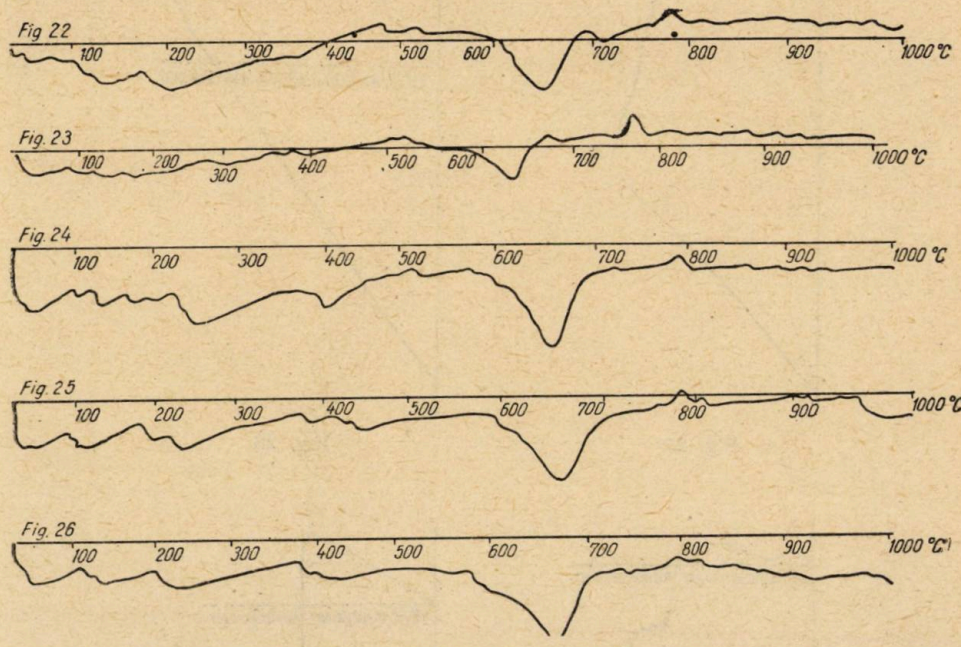


Fig. 22. — Diagrama termică diferenţială a unei probe medii de serpentină tip *a*, cu olivină; Fig. 23. — Diagrama termică diferenţială a unei probe medii de serpentină tip *b*, cu multă olivină; Fig. 24. — Diagrama termică diferenţială a unei probe medii de serpentină tip *d* cu mult antigorit şi puţină magnezită (lăţirea buclei mari endoterme la 600°C); Fig. 25. — Diagrama termică diferenţială a unei probe de serpentină tip *e* varietate verzuie cu mai multă magnezită; Fig. 26. — Diagrama termică diferenţială a unei probe de serpentină tip *e* albă cu peste 10% magnezită.

Pe baza celor ce preced este posibil un examen al posibilităţilor de valorificare a serpentinelor şi se pot explica rezultatele obţinute în încercările făcute pînă acum.

Valorificarea unei materii prime poate fi făcută în principiu fie cu o concentrare prealabilă a elementelor utile, fie direct fără o astfel de concentrare.

Elementele utile din serpentine sînt nichelul, fierul, magneziul, ceva cobalt asociat cu nichelul şi eventual urme de elemente din grupa platinei.

Se poate pune problema concentrării nichelului şi a fierului.

Din cele expuse a reieşit clar că nichelul este răspîndit în mare parte în toate mineralele prezente. Apare totuşi întrebarea dacă nu s-ar putea obţine concentrate cu sulfuri şi magnetită, care să aibă un conţinut de nichel

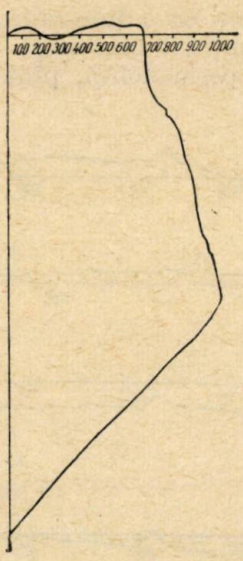


Fig. 27

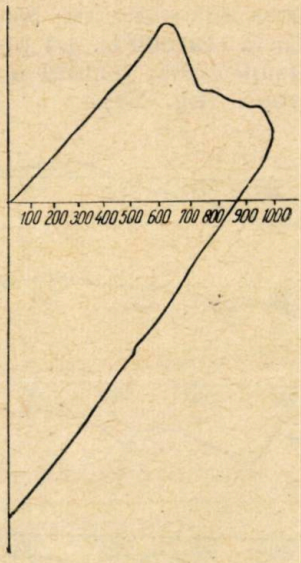


Fig. 28

Fig. 29

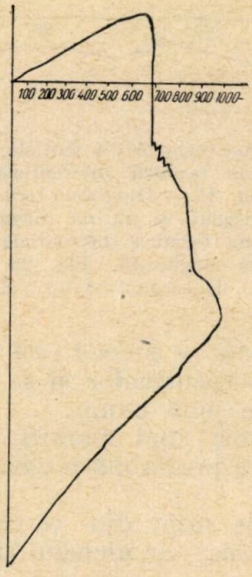


Fig. 30

Fig. 27—30. — Diagrame de dilatație:

Fig. 27. — Serpentină de tip *b*; Fig. 28. — Serpentină de tip *c* cu multă olivină; Fig. 29. — Serpentină de tip *e* verzuie; Fig. 30. — Serpentină tip *e* albă.

valorificabil economic. Dimensiunile foarte mici, coborînd chiar sub un micron, ale sulfurilor și magnetitei din cea mai mare parte a serpentinelor fac în genere imposibilă o concentrare prin preparare mecanică. Pentru serpentinele transformate hidrotermal (tipul *e*), care au magnetita în grăunți mai mari apare principial posibilă o concentrare, dar masa acestor serpentine este relativ mică.

Încercările de preparare făcute de noi în laborator confirmă în totul deducțiile rezultate din studiul chimico-mineralogic.

S-a dovedit în încercări, cu caracter orientativ, de separare magnetică și de spălare că este posibilă obținerea unui concentrat cu magnetită și sulfuri asociate cu un conținut de nichel (0,6%) și fier (35%) mai interesant, numai din serpentinele de tip *e*. Din asemenea serpentine s-a obținut în încercări sistematice de preparare magnetică făcute la ICEMIN de I. Huber Panu și L. Dobrescu concentrate cu un conținut de pînă la 0,79% Ni și 45,50% Fe, dar cu extracții de maximum 7,9% din nichelul din serpentină și 14% din fier. Este evident că și pentru asemenea serpentine rezultatul concentrării prin preparare mecanică este fără interes economic.

Dacă avem în vedere și conținutul mare de magneziu al serpentinelor care este în medie peste 31% și care se impune să fie cel puțin parțial valorificat, apare evident că o concentrare a elementelor utile din serpentine prin preparare mecanică este lipsită de interes, cel puțin în stadiul actual al cunoștințelor, cînd separarea mineralelor cu dimensiuni foarte mici nu este posibilă.

În aceste condiții rezultă că valorificarea trebuie să fie făcută fără concentrări prin preparare mecanică a serpentinelor.

Rămîne deschisă calea extracției metalurgice a elementelor utile, fie pe cale pirometalurgică fie pe cale chimică hidrometalurgică.

Pe cale pirometalurgică la noi în țară s-au făcut încercări [8] la ICEPROM lucrînd electrometalurgic și realizînd un feronichel sărac (3—10%), extracția nichelului variind între 40 și 70%, iar a fierului fiind de cca 40%.

Consumul de fondanți și energie electrică este prohibitiv pentru o utilizare industrială economică, iar magnezitul din serpentine se pierde total în zgură.

Încercările de valorificarea serpentinelor de la Kraubath în Austria, pe cale pirometalurgică făcute de M. R. Müller [9] nu au dus la rezultate satisfăcătoare. Autorul lor consideră că pentru a ajunge la rezultate satisfăcătoare din punct de vedere economic ar trebui să fie valorificat și oxidul de magneziu din serpentine prin reducerea silicaților cu cărbune la o temperatură de peste 1 600°C.

O soluție de valorificare economică pe cale pirometalurgică a serpentinelor cu conținut mic de nichel (sub 0,3%) nu a fost găsită pînă astăzi și nu întrevedem posibilitatea de a fi găsită pe căile încercate pînă acum.

Valorificarea pirometalurgică fiind imposibilă din punct de vedere economic, în cadrul procedeelor încercate pînă acum, rămîne să examinăm în ce măsură poate aduce o soluție hidrometalurgia.

Din faptul că o parte din nichel este legat în magnetită sau în sulfuri rezultă că acel nichel nu este solubil în solvenţi relativ slabi, adică nici în acid sulfuric diluat, nici în acid clorhidric diluat şi nici în amoniac.

Mărirea procentului de nichel în concentratele cu magnetită şi sulfuri a arătat că magnetita şi sulfurile conţin 15—25% din nichelul total din serpentine. Rezultă că extracţia de nichel prin dizolvare, cel puţin din serpentinele crude, nu poate depăşi 75—85%, în ipoteza că s-ar dizolva tot nichelul angajat altfel decît în magnetită şi sulfuri, ceea ce nu se realizează în totul. Asemenea extracţii pot fi valabile pentru dizolvările în acizi care atacă silicaţii. Pentru amoniac extracţia din silicaţi nu este posibilă acesta dizolvînd numai nichelul metalic şi nichelul în oxizi şi hidroxid. Acest fapt a determinat încercarea metodei cu amoniac [15] pe serpentine calcinate la temperatura de disociere a antigoritului şi crisotilului, adică 620—680°C în mediu oxidant, sau pe serpentine disociate, în atmosferă de gaz metan care poate trece oxidul de nichel în nichel metalic.

Trebuie să fie remarcat, că în cazul serpentinelor care conţin şi olivină neserpentinizată, olivina nu se mai disociază o dată cu antigoritul şi crisotilul şi deci nichelul din olivină nu poate fi dizolvat în amoniac.

Urmează că rezultatele extracţiei nichelului din serpentine prin dizolvare în amoniac vor fi diferite de la o serpentină la alta în funcţie de conţinutul ei de olivină, chiar dacă celelalte condiţii au fost menţinute riguros constante.

Dat fiind conţinutul de olivină uneori apreciabil al serpentinelor (diagrama de dilataţie fig. 28 şi analiza termică diferenţială fig. 22 şi 23) rezultă că se poate ca extracţia de nichel din serpentină să scadă simţitor şi aceasta este principala cauză care explică rezultatele nereproductibile ale încercărilor.

Evident că şi elementele de nereproductibilitate exactă a condiţiilor tehnologice, mai ales în procesul de calcinare cu sau fără reducere, pot avea influenţe mari asupra extracţiei.

Rezultă însă că şi în cele mai bune condiţii de lucru extracţia cu amoniac este plafonată şi diferită pentru fiecare probă de serpentină, la aceeaşi compoziţie chimică, în funcţie de conţinuturile de magnetită, sulfuri şi mai ales olivină.

Pentru serpentinele cu nichel sub formă de hidroxid impregnat în magnezită şi produse de alteraţie se poate obţine o extracţie cu amoniac a nichelului din hidroxid şi probabil şi a nichelului legat în reţeaua de serpentină la marginea grăunţilor naturali sau obţinuţi prin sfărîmare. Este evident că, în acest caz, al încercării de a extrage nichelul din serpentina crudă cu amoniac, extracţiile vor fi sensibil mai reduse şi probabil destul de influenţate de fineţea măcinării.

Din cele expuse rezultă că principial valorificarea serpentinelor prin extracţia nichelului cu amoniac, indiferent de detaliile tehnologice, rămîne o metodă cu randament variabil şi extracţia în toate cazurile mai mică decît în procedeele cu acizi.

Extracţia şi a oxidului de magneziu în proporţie de cca 70% cu clorură de amoniu [8], ar putea fi interesantă, dacă extragerea prealabilă

a nichelului cu amoniac nu ar prezenta dezavantaje de incertitudine şi randament redus semnalate şi inerente materiei prime.

În ceea ce priveşte încercările în soluţii acide, cu H_2SO_4, SO_2 sau HCl iniţiate la noi în ţară [10] din anul 1948, se poate spune că extracţia de nichel şi magneziu din serpentină se poate ridica, în diferitele alternative încercate, pînă la totalitatea acestor elemente din silicaţi, rămînînd numai nichelul şi magneziul aflate în magnetită şi sulfuri. Aceasta duce la randamente de peste 80%. Dacă se lucrează pe serpentine din care s-a extras un concentrat magnetic se poate ajunge la extracţii de peste 90% raportat la partea nemagnetică.

Conţinutul de oxid de magneziu din serpentine (peste 31% MgO) atrage după sine un consum de acizi mare, corespunzător dizolvării acestui oxid.

Cu toate că în toate metodele încercate se recuperează acizii prin disocierea sărurilor rezultate, totuşi sînt pierderi de acizi, care nu au fost precizate, dar care credem că sînt de 1,5—3% raportat la serpentina tratată, adică 4,5—12% raportat la oxidul de magneziu obţinut.

Acest consum de acid plafonează utilizarea procedeelor de extracţie cu acizi la disponibilul de acizi în raport cu alte nevoi ale industriei. O altă plafonare este dată de posibilităţile de utilizare şi eventual comercializare la export a sărurilor de magneziu şi a oxidului de magneziu. Utilizarea reziduului silicios ca pămînt decolorant [1], [9] se poate face şi ea într-o măsură limitată de consum şi export. O apreciere economică judicioasă şi obiectivă a posibilităţilor de folosire la noi a procedeelor prin dizolvare în medii acide nu a fost încă făcută. Incidental A. Apostolide [1] face unele consideraţii în legătură cu unul din procedeele propuse şi citează pe celelalte, care nu au fost publicate.

Este cert că în limita nevoilor de săruri de magneziu şi eventual de pămînturi decolorante extracţia cu acizi este economică. Probabilitatea că o asemenea extracţie să fie economică şi în limita nevoilor de oxid de magneziu există, dar trebuie să fie examinată în comparaţie cu alte metode de producerea oxidului de magneziu. Concentratele magnetice în lumina celor expuse nu pot juca un rol important, iar, în cadrul procedeelor întrevăzute pînă acum pentru valorificarea serpentinelor, extracţia fierului apare imposibilă sau cu totul parţială şi de interes minor. Valorificarea serpentinelor în refractarele forsteritice este interesantă, reprezintă însă un tonaj cu totul minor, aşa că nu influenţează ansamblul problemei.

Din cele expuse rezultă că problema valorificării pe scară mare a serpentinelor nu a putut fi încă soluţionată satisfăcător.

Prin conţinutul lor mare de magneziu şi prin prezenţa atrăgătoare a nichelului, serpentinele constituie totuşi o materie primă a cărei valorificare trebuie căutată şi pe alte căi. Nu sînt excluse soluţii noi, care să apară interesante din punct de vedere economic.

Credem că studiul de faţă poate fi de folos şi pentru încercările viitoare.

Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

Laboratorul de materii prime al Institutului politehnic Bucureşti

О СЕРПЕНТИНАХ ЮЖНОГО БАНАТА И ВОЗМОЖНОСТЯХ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Настоящая работа содержит геологическое, минералогическое и физико-химическое исследование серпентинов южного Баната с указанием на возможности их использования.

Установлено, что серпентины вместе с габбро и другими разновидностями офиолитовых пород района Плавишевица-Юць не являются местными коренными породами, а берут начало, по-видимому, на линии Урда-Маре — Рудина-Маре, примерно на 20 км. западнее. Они залегают в основании покрова герцинского возраста, принадлежащего автохтону гетского покрова.

Офиолитовые породы были перенесены к основанию герцинского покрова в твердом виде, что привело к их раздроблению. Это явление было отмечено Н. Петрулианом [11] в хромитах. Серпентинизация раздробленных дунитов частично происходила одновременно с образованием герцинского покрова и частично впоследствии. Интрузия кислых пород (гранитов, грано-диоритов, аплито-пегматитов и порфиров), на которых залегают серпентины и габбро района Плавишевица-Юць (рис. 1) имела место после образования серпентинов, значительно метаморфизованных этой интрузией в Валя-Лиоботиней. Вблизи контакта с гранитовым комплексом, образующим одно целое с гранитами Оградино, Кербелезу и Сфрдину, серпентины подвергались гидротермальной минерализации, в результате которой образовался магнезит и продолжились некоторые процессы, имеющие место при начальной серпентинизации.

Во время серпентинизации образавался вторичный магнетит в результате выхода железа из оливина. Вместе с тем обогатился железом по краям, трещинам и кливажу хромит, названный Н. Петрулианом [11] хромитом I, образовавший хромит II.

Этот хромит II образовался во время серпентинизации при температуре нижа 500° С в твердом виде.

Наблюдаются переходы хромит I—хромит II—магнетит (рис. 18). Вторичный магнетит обычно имеет очень мелкие зерна, которые нельзя отделить механическим обогащением.

Никель находится в сульфидах змеевиков (пентлендите и бравоите) в оливине, антигорите и хризотиле, замещая магний, в магнетите, замещая часть двухвалентного железа в качестве гидроокиси, вкрапленной в магнезит, и выветрелые минералы, в небольшом количестве в хромите вместо двухвалентного железа и в гарниеритовых корочках по трещинам. Сульфиды ассоциированы с магнетитом в таких мелких зернах, что они не могут быть обогащены механическим способом. Серпентины очень разнообразны и могут быть сгруппированы в пять основных типов, отли-

чающихся структурой, размерами и соотношениями минералогических компонентов, что обусловливает их различное поведение особенно в опытах по извлечению никеля аммиаком. Из магнетита, сульфидов и оливина, никель нельзя извлечь аммиаком. Главным образом содержание оливина определяет различное их поведение при обработке аммиаком.

Единственным испытанным способом переработки серпентинов, который может быть использован в сравнительно небольшом масштабе, является растворение кислотами, которые извлекают никель из силикатов, но не из магнетита и сульфидов. Возможность промышленного применения этого способа обусловлена наличием необходимого количества кислот, возможностями использования соединений магния и себестоимостью окиси магния по сравнению с другими способами его изготовления. Пирометаллургическое извлечение никеля и частично железа является невыгодным из-за высокой себестоимости и неиспользования магния.

На данном этапе технического уровня серпентины не представляют интереса как источник железа из-за невозможности получения из них магнетитового концентрата и низкого содержания железа в самой руде. Использования серпентинов для изготовления огнеупорных материалов имеет второстепенное значение.

Таким образом вопрос освоения серпентинов в крупном масштабе пока не может быть решен удовлетворительно.

Однако, имея в виду большое содержание магния и присутствие никеля, можно считать, что серпентины являются все же сырьем, способ освоения которого следует подвергнуть исследованиям.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Геологический разрез по Валя Люботиней (составленный О. Болджиу и К. Попеску). *a*) кристаллический комплекс герцинского покрова; *b*) серпентины и габбро; *c*) кислые интрузивные породы (граниты, грано-диориты, аплиты и пегматиты), вызывающие контактовый метаморфизм серпентинов.

Рис. 2. — Тектоническая схема южного Баната с выделением герцинского покрова и схематический разрез в большем масштабе (Картирование и гетский покров по А. Кодарча).

Таблица I

Рис. 3*a*. — Серпентин типа *a*, естественный свет, черный хромит справа наверху, тонкий черный магнетит по контуру бывших кристаллов оливина, весьма тонкий налет магнетита внутри бывших кристаллов, остальная часть сечения — антигорит и оливин. × 30.

Рис. 3*b*. — То же, что и 3*a*, в поляризованном свете; дополнительно видны пластинки антигорита и остаток темно-серого оливина с перпендикулярными к контуру пластинками антигорита в центре рисунка. × 30.

Рис. 4. — Серпентин типа *a* полностью серпентинизированный, с различно ориентированными пластинками антигорита, хромит и черный магнетит. Поляризованный свет. × 30.

Рис. 5. — Серпентин типа *a*, с большим содержанием несерпентизированного оливина (белого в ячейках), черный первичный хромит в ячейках. Поляризованный свет. × 30.

Рис. 6. — Серпентин типа *a*, полированный образец, магнетит (светло-серый) тонкозернистый с крупным зерном, с пустотами, заполненными серпентином (темно-серым). × 160.

Таблица II

Рис. 7*a*. — Серпентин типа *b*, естественный свет, ячеистый вид. × 30.

Рис. 7*b*. — То же сечение, что и на рис. 7*a* в поляризованном свете. Видны остатки оливина (белого) в центре ячеек. × 30.

Рис. 8. — Серпентин типа *b*, полированный образец, магнетит (белый) в рядах (иногда двойных) по контуру ячеек. × 30.

Рис. 9. — Серпентин типа *c*, естественный свет, магнетит (черный) крупнозернистый по контуру ячеек, мелкозернистый по трещинам и тонкозернистый внутри ячеек, более крупные кристаллы хромита (черного). × 30.

Рис. 10. — Серпентин типа *c*; макрография; натуральная величина.

Таблица III

Рис. 11. — Серпентин типа *d*, темного цвета, в поляризованном свете, пластинки и волокна антигорита в почках, ориентированных параллельно расположению бывших кристаллов оливина, хромит (черный) с зернами разных размеров.

Рис. 12. — Серпентин типа *d*, светлого цвета, в поляризованном свете, гиалиновые ореолы (темно-серые) вокруг хромитовых зерен разных размеров. × 30.

Рис. 13. — Серпентин типа *d* светлого цвета, более крупные пластинки антигорита, иногда в виде параллельных пачек. × 30

Рис. 14. — Серпентин типа *e*, желтовато-белый, небольшие черные пятна образованы магнетитом и хромитом ; макрография ; натуральная величина.

Рис. 15. — Серпентин типа *e*, желтовато-белый, с полосами магнетита и с более мелкими зернами магнетита и хромита. Макрография; натуральная величина.

Рис. 16. — Серпентин типа *e*, зеленовато-белого цвета, с более мелкими зернами магнетита и хромита (черного цвета). Макрография; натуральная величина.

Таблица IV

Рис. 17. — Серпентин типа *e*, белый, с гиалиновыми ореолами вокруг зерен хромита (черного), остальная масса — антигорит, магнетит и редко хризотил. × 30.

Рис. 18. — Серпентин типа *e*, белый шлиф с косым освещением, магнезит имеет белый натуральный цвет.

Рис. 19. — Серпентин типа *e*, белый в поляризованном свете, магнезит (темно-серый), хромит (черный) с пустотами и гиалиновым ореолом серпентина, без железа. × 30.

Рис. 20. — Серпентин типа *e*, белый, полированный образец, более крупные скопления магнетита (светло-серого), с пустотами, заполненными серпентином. × 160.

Рис. 21. — Сложное зерно хромита I, хромита II и магнетита в белом серпентине типа *e*. Освещение косое и в проходящем свете. Красный прозрачный хромит I имеет на микрофотографии светло-серый цвет, хромит II — более темный, а вторичный магнетит (по краям) имеет черный цвет с тонкими заходами в серпентиновую массу.

Рис. 22. — Дифференциальная термическая диаграмма среднего образца серпентина типа *a* с оливином.

Рис. 23. — Дифференциальная термическия диаграмма среднего образца серпентина типа *b*, с большим содержанием оливина.

Рис. 24. — Дифференциальная термическая диаграмма среднего образца серпентина типа *d* с большим количеством антигорита и с малым количеством магнезита (расширение большой эндотермической петли при 600° С).

Рис. 25. — Диференциальная термическая диаграмма образца серпентина типа *e*, зеленоватого цвета, с большим содержанием магнезита.

Рис. 26. — Дифференциальная термическая диаграмма образца серпентина типа *e* белого цвета с содержанием выше 10 % магнезита.

Рис. 27 — 30. — Диаграммы расширения : рис. 27 — серпентин типа *b*; рис. 28 — серпентин типа *c* с большим количеством оливина; рис. 29—серпентин типа *e* зеленоватого цвета; рис. 30 — серпентин типа *e* белого цвета.

REMARQUES SUR LES SERPENTINES DU BANAT DU SUD ET LES POSSIBILITÉS DE LEUR MISE EN VALEUR

RÉSUMÉ

Le présent travail comprend une étude géologique, minéralogique et physico-chimique des serpentines du Banat du Sud, avec application aux possibilités de mise en valeur de ces serpentines.

On établit que les serpentines de même que les gabbros et autres variétés de roches ophiolithiques de la zone de Plavişeviţa—Iuţi n'ont pas leur racines à leur emplacement actuel, mais probablement sur la ligne Urda Mare—Rudina Mare à environ 20 km vers l'Ouest. Elles se trouvent à la base d'une nappe de l'âge hercynien, de l'autochtone de la nappe gétique.

Les roches ophiolithiques ont été entraînées dans la base de la nappe hercynienne à l'état solide, ce qui en a déterminé le morcellement, fait noté par N. Petrulian [11] pour les chromites. La serpentinisation des dunites brisées s'est produite simultanément avec la formation de la nappe hercynienne aussi bien qu'ultérieurement. L'intrusion des roches acides (granites, grano-diorites, aplito-pegmatites et porphyres), sur lesquelles flottent les serpentines et les gabbros de zone de Plavişeviţa—Iuţi (fig. 1) a eu lieu postérieurement à la formation des serpentines, qu'elles ont métamorphosées ; le fait est nettement visible dans la vallée de la Liubotina. A proximité du contact avec le complexe granitique, qui forme une unité avec les granites d'Ogradina, Cherbelezu et Sfîrdinu, les serpentines ont subi des transformations hydrothermales, dont la conséquence a été la formation de la magnésite ainsi que la continuation de certains des processus qui avaient eu lieu pendant la serpentinisation initiale.

Pendant la serpentinisation, le fer quittant l'olivine, a formé de la magnétite secondaire. A la périphérie, sur les fissure et sur les lignes de clivage, la chromite, appelée par N. Petrulian [11] chromite I, s'est enrichie en fer et a formé la chromite II.

Cette chromite II s'est formée pendant la serpentinisation à une température inférieure à 500°C, à l'état solide.

On remarque des passages chromite I — chromite II — magnétite (fig. 21). La magnétite secondaire est d'ordinaire constituée de grains très fins qu'on ne peut pas séparer par préparation mécanique.

Le nickel se trouve dans les sulfures des serpentines (pentlandite et bravoïte), dans l'olivine, l'antigorite et la chrysotile où il remplace le magnésium, dans la magnétite où il remplace le fer bivalent, comme hydroxyde imprégnant la magnésite et les minéraux altérés, en petite quantité dans la chromite à la place du fer bivalent et dans les croûtes de garniérite dans les fissures. Les sulfures sont associés à la magnétite en grains tellement fins qu'on ne peut les concentrer par préparation mécanique. Les serpentines, très variées, peuvent être groupées en cinq types plus importants, qui diffèrent par la structure, les dimensions et les

proportions des constituants minéralogiques, ce qui détermine des comportements divers, surtout lors des essais d'extraction du nickel à l'ammoniaque. Le nickel de la magnétite, des sulfures et de l'olivine n'est pas extrait à l'ammoniaque. C'est surtout la teneur en olivine qui détermine les comportements variés lors des essais d'extraction à l'ammoniaque.

Les seules méthodes de mise en valeur essayées jusqu'ici, et pouvant être utilisées à une échelle relativement réduite, sont celles qui, par dissolution aux acides, séparent le nickel des silicates, mais non pas celui de la magnétite et des sulfures. La limitation de ces méthodes est déterminée par le disponible en acides, les possibilités d'utiliser les sels de magnésium et le prix de revient de l'oxyde de magnésium par rapport au prix donné par d'autres méthodes de préparation de cet oxyde. L'extraction pyrométallurgique du nickel et, partiellement, celle du fer est onéreuse par suite de son prix de revient et de la non-utilisation du magnésium.

A l'état actuel des connaissances les serpentines ne peuvent constituer une source de fer intéressante, à cause de l'impossibilité d'obtenir des concentrés de magnétite de la grande masse des serpentines, et de leur faible teneur en fer. La mise en valeur des serpentines par leur emploi à la fabrication des matériaux réfractaires n'offre qu'un intérêt mineur dans l'ensemble du problème.

La question de la mise en valeur à grande échelle des serpentines n'a pas encore reçu une solution satisfaisante.

Leur forte teneur en magnésium et la présence, intéressante, du nickel font toutefois des serpentines une matière première dont la mise en valeur doit être cherchée par d'autres moyens encore.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig.1. — Profil géologique dans la Vallée de la Liubotina (relevé par O. Bolgiu et C. Popescu). *a*) Cristallin de la nappe hercynienne ; *b*) serpentines et gabbros ; *c*) roches à intrusions acides (granites, grano-diorites, aplites et pegmatites), qui métamorphosent au contact, les serpentines.

Fig. 2. — Schéma tectonique du Banat du Sud, avec individualisation de la nappe hercynienne et un profil schématique à plus grande échelle (limites géologiques et nappe gétique d'après A. Codarcea).

Planche I

Fig. 3 *a*. — Serpentine du type *a* : chromite (noire) en haut à droite, magnétite fine (noire) sur le contour des anciens cristaux d'olivine, poudre très fine de magnétite à l'intérieur des anciens cristaux, le reste de la section antigorite et olivine. Lumière naturelle. 30 ×.

Fig. 3 *b*. — La même que 3a, mais à la lumière polarisée ; on voit, de plus, des lamelles d'antigorite et un reste d'olivine (gris foncé) avec des lamelles d'antigorite perpendiculaires sur le contour, au centre de la figure. 30×.

Fig. 4. — Serpentine du type *a*, totalement serpentinisée, avec des lamelles d'antigorite orientées très diversement, chromite et magnétite en noir. Lumière polarisée. 30×.

Fig. 5. — Serpentine du type *a*, avec beaucoup d'olivine non serpentinisée (en blanc dans les mailles des cellules), chromite primaire (en noir dans les mailles des cellules). Lumière polarisée. 30×.

Fig. 6. — Serpentine du type *a*, surface polie, magnétite (gris clair) en poudre fine et un grain de plus grande taille, avec des vides remplis de serpentine (gris foncé). 160×.

Planche II

Fig. 7 *a*. — Serpentine du type *b*, aspect cellulaire. Lumière naturelle. 30×.

Fig. 7 *b*. — Même section que 7 a, à la lumière polarisée. On remarque des restes d'olivine (en blanc) au centre des cellules. 30×.

Fig. 8. — Serpentine du type *b*, surface polie, magnétite (en blanc) en files quelquefois doubles sur le contour des cellules. 30×.

Fig. 9. — Serpentine du type *c*, magnétite (en noir) en grains plus gros sur le contour des cellules, plus fins dans les fissures, et en poudre extrêmement fine, à l'intérieur des cellules, cristaux plus grands de chromite (en noir). Lumière naturelle. 30×.

Fig. 10. — Serpentine du type *c*; macrographie; grandeur naturelle.

Planche III

Fig. 11. — Serpentine du type *d*, de couleur foncée, lames et fibres d'antigorite en paquets, à orientation parallèle, sur l'emplacement des anciens cristaux d'olivine, chromite (noir) en grains de diverses grandeurs. Lumière polarisée.

Fig. 12. — Serpentine du type *d*, de couleur claire; auréoles hyaline (gris foncé) autour des grains de chromite de dimensions variées. Lumière polarisée; 30×.

Fig. 13. — Serpentine du type *d*, de couleur claire, lamelles plus grandes d'antigorite, quelquefois en paquets parallèles. 30 ×.

Fig. 14. — Serpentine du type *e*, d'un blanc jaunâtre; les petites taches noires sont dues à la magnétite et à la chromite. Macrographie; grandeur naturelle.

Fig. 15. — Serpentine du type *e*, d'un blanc jaunâtre, à bandelettes de magnétite et des grains plus petits de magnétite et de chromite. Macrographie; grandeur naturelle.

Fig. 16. — Serpentine du type *e*, d'un vert blanchâtre, à grains plus fins de magnétite et de chromite (en noir). Macrographie; grandeur naturelle.

Planche IV

Fig. 17. — Serpentine du type *e*, blanche, à auréoles hyalines autour des grains de chromite (en noir), masse d'antigorite, magnétite et rarement de chrysotile. 30 ×.

Fig. 18. — Serpentine du type *e*, blanche, section mince, éclairage oblique; la magnésite apparaît de couleur blanche naturelle. 30 ×.

Fig. 19. — Serpentine du type *e*, blanche; la magnésite apparaît en gris foncé, la chromite, en noir, avec des vides et une auréole hyaline de serpentine sans fer. Lumière polarisée; 30 ×.

Fig. 20. — Serpentine du type *e*, blanche, surface polie, agglomérations plus importantes de magnétite (gris clair) avec des espaces remplis de serpentine. 30×.

Fig. 21. — Grain complexe de chromite I, chromite II et magnétite dans la serpentine du type *e*, blanche. Eclairage oblique et par transparence: la chromite I, rouge et transparente, apparaît sur la micrographie en gris clair, la chromite II apparaît en gris plus foncé et la magnétite secondaire (sur les bords) en noir avec des protubérances aciculaires dans la masse de serpentine.

Fig. 22. — Diagramme thermique différentiel d'un échantillon moyen de serpentine du type *a*, avec olivine.

Fig. 23. — Diagramme thermique différentiel d'un échantillon moyen représentant les serpentines du type *b*, avec beaucoup d'olivine.

Fig. 24. Diagramme thermique différentiel d'un échantillon moyen représentant les serpentines du type *d*, avec beaucoup d'antigorite et peu de magnésite (indiqué par l'élargissement de la grande boucle endothermique, à 600°C).

Fig. 25. — Diagramme thermique différentiel d'un échantillon de serpentine du type *e*, variété verdâtre, avec d'avantage de magnésite.

Fig. 26. — Diagramme thermique différentiel d'un échantillon de serpentine du type *e*, blanche, avec plus de 10% de magnésite.

Fig. 27 — 30. — Diagrammes de dilatation. Fig. 27: serpentine du type *b*; fig. 28: serpentine du type *c*, avec beaucoup d'olivine; fig. 29: serpentine du type *e*, verdâtre; fig 30: serpentine du type *e*, blanche.

BIBLIOGRAFIE

1. APOSTOLIDE A., Revista de chimie, *8*, 425—439 (1955).
2. BETEHTIN A. G., Curs de mineralogie, Ed. tehnică, 1953.
3. CAESAR F., KONOPICKY K., Ber. deut. keram. Ges., *20*, 362 (1939).
4. CODARCEA AL., C. R. Inst. Géol. Roum., **XXI**, 179—198 (1937).
5. — Bul. Soc. Rom. Geol., **III**, 241 (1937).
6. — An. Inst. Geol. Rom., **XX**, 1—128 (1940).
7. EITEL W., *The physical chemistry of the silicates*, The University of Chicago Press, Chicago, Illinois.
8. LUPU AL., BOIANGIU A., Studii şi cercetări de metalurgie, Acad. R.P.R., **1**, *1*, 75—105 (1956).
9. MÜLLER M. R., Verlag Technik, 8, Berlin, 1951.
10. NEGRESCU TR., BOLGIU O., *Procedeu pentru extragerea nichelului din materii minerale silicioase şi magneziene*, Brevet de invenţie R.P.R., nr. 373/39 487 din 10 decembrie 1948.
11. PETRULIAN N., Bul. Soc. Rom. Geol. **II**, 146—162 (1935).
12. PETRULIAN N., BUZILĂ-STECLACI L., Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţ. ştiinţe biol., agron., geol. şi geogr., **VI**, *3*, 871—882 (1954).
13. RĂILEANU G., Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţ. ştiinţe biol., agron., geol. şi geogr., **V**, *2*, 307—409 (1953).
14. SAVUL M., Bul. Soc. Rom. Geol., **I**, 16 (1932).
15. STRECKEISEN A., An. Inst. Geol. Rom., **XVI**, 327—411 (1934).
16. TROJER F., Radex Rundschau, *6*, 214 (1954).
17. VANCI GH., POPA TH., ION I., Studii şi cercetări de metalurgie, Acad. R.P.R., **I**, *2*, 349—352 (1956).

BETOANE REFRACTARE CU CIMENT ALUMINOS DE BARIU CA LIANT

DE

AL. BRANISKI

I. INTRODUCERE

1. Istoric

Primul brevet pentru obținerea betoanelor refractare este înregistrat în 1922, în Germania, de către Curt Platzmann, pentru un beton rezistent numai la 1 000—1 100°C, realizat din șamotă refractară granulată și ciment portland cu adaos de tras sau alte substanțe silicioase foarte fin măcinate.

P. Kestner obține în 1926 primul beton refractar cu ciment aluminos de calciu (*ciment fondu*) ca liant, rezistent la 1 350°C.

În 1934 am arătat într-o lucrare despre cimenturi refractare [1] că toate cimenturile și betoanele refractare cunoscute pînă atunci nu erau de fapt refractare, ci numai rezistente la foc, deoarece ele nu rezistau temperaturilor de peste 1 580°C.

În 1949 K. D. Nekrasov [2], [3] pune la punct prepararea betoanelor rezistente la foc cu ciment portland ca liant, iar în 1955 un colectiv condus de N. Deică [4] introduce în R.P.R. fabricarea acestor betoane, rezistente la 1 200—1 550°C, ca înlocuitoare a produselor refractare obișnuite.

Folosind agregatele cele mai refractare, nu se pot obține totuși betoane refractare de calitate superioară decît cu ajutorul cimenturilor *refractare*, ca de exemplu cimentul refractar (neferuginos) aluminos de bariu [5] și cimenturile refractare aluminoase de calciu pe bază de dialuminat de calciu, ambele descoperite de curînd.

Acestea din urmă au fost realizate industrial în Anglia și Franța în anul 1950 și comercializate sub denumirea „Secar 250" de către întreprinderea Lafarge [6].

G. V. Kukolev şi A. J. Roizen [7] cercetează în U.R.S.S. proprietăţile hidraulice şi ceramice (refractare) ale cimenturilor aluminoase cu conţinut ridicat de Al_2O_3, pe bază de dialuminat şi monoaluminat de calciu. Ei constată că aceste cimenturi cu o refractaritate şi înmuiere sub sarcină mărită, au pierderi de rezistenţe mecanice foarte reduse în domeniul temperaturii critice şi că ele prezintă contracţii şi indici de dilataţie calorică mici.

2. Definiţii

Betoane refractare sînt materiale refractare obţinute fără ardere, prin legare chimică la rece a unor agregate refractare cu ajutorul unui liant hidraulic. Ele se deosebesc de *produsele refractare nearse*, denumite şi *produse refractare legate chimic*, obţinute pentru prima oară în R.P.R. în anul 1953, în fază de laborator [8], prin aceea că sînt materiale refractare monolitice (fără rosturi) realizate pe însăşi locul de utilizare. Produsele refractare nearse (legate chimic) sînt fabricate în prealabil în întreprinderi industriale, adesea departe de locul de utilizare. Ele sînt materiale refractare fasonate (concepute pentru a fi înzidite cu rosturi), fabricate din diferite agregate refractare, de asemenea prin legare chimică cu ajutorul unor lianţi hidraulici sau aerieni (ciment Sorel), de data aceasta în cantităţi mai reduse şi în consecinţă cu ajutorul presiunilor foarte mari (de 1 000 — 2 000 kg/cm^2). Lianţii hidraulici sau aerieni şi presiunile mari de fasonare dau acestor produse industriale o suficientă rezistenţă mecanică la rece, pentru a putea fi utilizate la căptuşirea cuptoarelor fără o ardere prealabilă.

Cimentul aluminos de bariu [9] este un ciment aluminos obişnuit (de calciu), la care oxidul de calciu a fost înlocuit prin oxid de bariu. El poate fi de patru feluri : ciment refractar sinterizat sau ciment refractar topit, respectiv ciment nerefractar sinterizat sau ciment nerefractar topit, după cum clincherul de ciment a fost ars pînă la sinterizare sau topire şi materiile prime folosite conţin fondanţi (în special oxizi de fier şi alcalii) în cantitate mică sau mare.

Cimentul refractar aluminos de bariu se înmoaie sub greutate proprie peste 1 580°C (refractaritatea 1 750—1 825°C). El se obţine în mod obişnuit prin ardere pînă la sinterizare.

În această lucrare s-au folosit pentru obţinerea betoanelor refractare numai cimenturi refractare aluminoase de bariu sinterizate, deoarece din cercetări microscopice anterioare s-a constatat că nu există nici o diferenţă calitativă între cimenturile realizate prin sinterizare şi cele realizate prin topire.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Materii prime folosite la obţinerea cimentului refractar aluminos de bariu

Baritina de Somova (raionul Tulcea), bună pentru cimenturile silicatice de bariu şi bauxita albă naturală indigenă, bună pentru cimenturile aluminoase de bariu nerefractare, s-au dovedit a nu putea fi folosite neprelucrate (neconcentrate) la obţinerea cimenturilor refractare aluminoase

de bariu, din cauza conținutului prea mare de silice, fluorură de calciu și oxid de fier.

Au fost deci folosiți carbonatul și sulfatul de bariu artificial și alumina tehnică, iar ca adaos argila refractară cu compozițiile chimice arătate în tabela 1.

Tabela 1

%	Argilă refractară	Alumină tehnică	Carbonat de bariu artificial	Sulfat de bariu artificial
SiO_2	67,85	0,66	—	—
Al_2O_3	20,37	98,60	—	—
Fe_2O_3	3,24	0,11	—	—
CaO	0,82	0,46	—	—
BaO	—	—	—	—
$BaCO_3$	—	—	98,10	—
$BaSO_4$	—	—	—	99,82
BaS	—	—	0,81	0,01
MgO	0,43	0,24	—	—
Alcalii	0,57	0,77	—	—
Pierdere la calcinare	6,72	—	—	—
Insolubil în HCl	—	—	0,76	—

2. Metoda de lucru pentru obținerea cimentului refractar aluminos de bariu

Procesul tehnologic de fabricare al cimenturilor refractare aluminoase de bariu [5], [9] este identic cu procesul tehnologic de fabricare al cimentului aluminos obișnuit (de calciu), cu deosebirea că temperatura de ardere a clincherului este mai înaltă, de unde rezultă o serie de dificultăți tehnice.

Deoarece sinterizarea și topirea acestor cimenturi se fac mai greu decît la cimenturile obișnuite de calciu, măcinarea foarte fină și omogenizarea materiilor prime va trebui făcută cu mai multă grijă.

Răcirea clincherului de ciment nu va trebui să fie rapidă, întrucît s-au obținut rezistențele mecanice cele mai mari la cimenturile rezultate din clinchere răcite lent.

Măcinarea foarte fină a materiilor prime s-a făcut în mori cu căptușeală și bile de porțelan, pînă ce pe sita de 4 900 och. pe cm^2 rămînea sub 5% reziduu, care trecea complet prin sita de 900 och. pe cm^2.

Materiile prime fin măcinate erau apoi amestecate în proporțiile cerute și omogenizate perfect în stare uscată prin remăcinare împreună în moara cu bile de porțelan.

Din făina crudă omogenizată și apă se obținea o pastă din care se fasonau manual diferitele probe, care se introduceau pentru ardere în creuzete refractare aluminoase, cu un strat de pulbere de alumină pe fundul creuzetului. După uscarea pastei în interiorul creuzetului, spațiul rezultat din contracția masei se umplea cu pulbere de alumină, pentru a evita contactul direct al masei uscate cu pereții creuzetului, cu scopul de a evita o reacție între clincher și creuzetul refractar în timpul arderii.

Arderea probelor s-a făcut într-un cuptor cu suflător de aer (neprеîncălzit) la temperaturi între 1 580 și 1 630°C, după compoziția amestecurilor.

Durata de ardere a fost de 7—8 ore, din care 5—6 ore ridicarea temperaturii și 2 ore arderea la temperatura maximă.

Controlul temperaturii s-a făcut cu pirometrul optic și conurile piroscopice 26, 27 și 28.

Măcinarea clincherelor s-a făcut după o depozitare de 10—20 zile.

3. Considerații teoretice asupra cimenturilor refractare aluminoase de bariu

Cimenturile refractare aluminoase de bariu sînt constituite în principal din aluminat monobaric și în secundar din silicat dibaric.

După Wartenberg și Reusch există un singur aluminat de bariu : aluminatul monobaric, după Toropov, trei : aluminatul tribaric, aluminatul monobaric și hexaaluminatul de bariu.

Sistemul $BaO—Al_2O_3$ a fost cercetat sumar și parțial de către Wartenberg și Reusch [10] și amănunțit de către Toropov și Galahov [11], Lagerqvist, Wallmark și Westgren [12].

Din compararea diagramelor sistemului $BaO—Al_2O_3$ și a sistemului $CaO—Al_2O_3$, cercetat în 1915 de Rankin și Wright [13], rezultă că aluminații de bariu au în genere refractarități cu 200—300°C mai mari decît aluminații de calciu.

Mai rezultă că elaborarea unor cimenturi aluminoase de bariu, pe bază de aluminați de bariu mai aluminoși decît aluminatul monobaric, este lipsită de interes, contrariu cimenturilor aluminoase de calciu, la care realizarea cimenturilor aluminoase de tip Lafarge *Secar 250* pe bază de dialuminat de calciu, $CaO.2Al_2O_3$, a constituit un adevărat progres din punct de vedere al refractarității.

Calculul compoziției mineralogice potențiale (fazale) a cimenturilor refractare aluminoase de bariu din analiza lor chimică se face, ca și la cimenturile portland sau cimenturile aluminoase de calciu, cu ajutorul unor formule deduse pe baza ordinei de formare a constituenților mineralogici.

Cimenturile refractare aluminoase de bariu conținînd, după arderi normale în atmosferă oxidantă, foarte puțin Fe_2O_3 și FeO aproape de loc, se face abstracție de posibilitatea formării tetraaluminatferosilicatului hexacalcic, $6CaO.4Al_2O_3.FeO.SiO_2$, compus descoperit de Parker [14], în clincherele cimenturilor aluminoase feruginoase și se socotește tot fierul ca fiind sub formă de Fe_2O_3.

Avînd în vedere că oxizii alcalini (Na_2O și K_2O) se volatilizează sub 1 350°C și că oxidul de magneziu este parțial absorbit și trecut în stare de soluții solide, iar în cea mai mare parte rămîne chimic necombinat, ordinea de formare a constituenților mineralogici ai cimenturilor refractare aluminoase de bariu este următoarea : aluminat-ferit tetracalcic, aluminat-ferit tetrabaric, silicat dibaric, aluminat monocalcic și aluminat monobaric. În cazul unui exces de Al_2O_3 poate avea loc formarea complimentară

a unei cantități bine definite de hexaaluminat de bariu, $BaO.6Al_2O_3$, după Toropov [11] sau $3BaO.16Al_2O_3$ după Lagerqvist [12] iar în cazul unui exces de BaO, formarea complimentară de aluminat tribaric, $3BaO.Al_2O_3$.

Dialuminatul de bariu, $BaO.2Al_2O_3$, corespunzător dialuminatului de calciu, $CaO.2Al_2O_3$, pare că nu există. El nu a fost semnalat nici de Toropov și nici de Lagerqvist.

În caz de lipsă de oxid de fier, foarte frecvent la cimenturile refractare aluminoase de bariu, nu se pot forma aluminat-feritul tetracalcic sau tetrabaric, de asemenea și în cazul unui exces de CaO față de Fe_2O_3 se formează aluminat monocalcic, $CaO.Al_2O_3$, cu consumarea completă a calcei, fără să se mai formeze aluminat-ferit tetrabaric, $4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

Aceasta însă abia după ce s-a format silicatul dibaric, prin consumarea completă a silicei.

Urmează apoi formarea aluminatului monobaric, cu hexaaluminat de bariu sau aluminat tribaric complimentar.

Aceasta este ordinea de formare a diferiților constituenți ai cimentului aluminos de bariu, după care se deduc, pe bază matematică elementară, ca și la celelalte cimenturi, formulele de calcul pentru stabilirea procentelor diferiților constituenți mineralogici.

Cu toate că Swayze [15] și alți cercetători au dovedit inexistența aluminat-feritului tetracalcic, $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, cunoscut sub numele de brownmillerit, acesta nefiind un compus chimic, ci numai un component al seriei de soluții solide dintre compușii chimici : hipoteticul aluminat dicalcic $2CaO.Al_2O_3$, și feritul dicalcic, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, respectiv dintre pretinșii compuși chimici : dialuminat-feritul hexacalcic, $6CaO.2Al_2O_3.Fe_2O_3$, și aluminat-biferitul hexacalcic, $6CaO.Al_2O_3.2Fe_2O_3$, întrucît cu ajutorul lui se deduc în mod curent formulele de calcul al constituenților mineralogici ai cimenturilor, vom considera aluminat-feritul tetracalcic ca existent, de asemenea și aluminat-feritul tetrabaric, $4BaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

4. Cimenturile refractare obținute și caracteristicile lor tehnologice

Din 5 părți alumină tehnică, 14,5 părți carbonat de bariu artificial și 1,5 părți argilă refractară, respectiv 5 părți alumină tehnică, 17,5 părți sulfat de bariu artificial și 1,5 părți (după greutate) argilă refractară s-au elaborat două cimenturi refractare aluminoase de bariu cu caracteristici tehnologice identice, dintre care primul cu următoarea compoziție chimică :

SiO_2	5,99%
Al_2O_3	29,60%
Fe_2O_3	0,31%
CaO	0,20%
BaO	63,53%
MgO	0,10%
Alcalii	0,27%

Cu ajutorul acestui ciment refractar şi deşeuri de cărămizi refractare de şamotă, respectiv bauxită albă sinterizată, s-au realizat betoanele refractare argiloase, respectiv bauxitice, cercetate mai jos.

Betoanele refractare magnezitice, cromo-magnezitice şi corindonice cercetate în această lucrare s-au obţinut cu ajutorul unui ciment refractar aluminos de bariu, obţinut din una parte alumină tehnică şi două părţi (în greutate) carbonat de bariu artificial. Compoziţia lui chimică este :

SiO_2	0,68%
Al_2O_3	39,61%
Fe_2O_3	0,24%
CaO	0,37%
BaO	58,73%
MgO	0,15%
Alcalii	0,22%

Priza şi constanţa de volum a acestui ciment refractar aluminos de bariu au fost normale, refractaritatea lui 1 810°C, iar rezistenţele lui mecanice au fost următoarele :

	Rezistenţa la tracţiune	Rezistenţa la compresiune
după :	kg/cm²	kg/cm²
7 zile	34,8	416
28 zile	37,5	462

Constatînd că aluminatul monobaric are proprietăţi liante foarte bune (adică face priză normală şi prezintă, ca şi cimenturile aluminoase obişnuite de calciu, o întărire rapidă în primele 24 de ore), iar silicea are acţiune netă de fondant, am elaborat din materii prime chimic pure o serie de 5 cimenturi refractare aluminoase de bariu pe bază de aluminat monobaric, cu procentul de silice din ce în ce mai scăzut. Am putut ridica astfel refractaritatea acestor cimenturi cu 120°C, după cum rezultă din tabela 2.

Tabela 2

Cimentul	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
SiO_2 %	7,0	5,0	3,0	2,0	1,0
Al_2O_3 %	23,2	28,0	32,8	35,2	37,6
BaO %	69,8	67,0	64,2	62,8	61,4
Aluminat monobaric $BaO.Al_2O_3$ %	58	70	82	88	94
Silicat dibaric $2BaO.SiO_2$ %	42	30	18	12	6
Refractaritatea °C	1750	1770	1790	1810	1825

S-a constatat că cu cît cimentul conţinea mai puţină silice cu atît el avea priza mai rapidă.

Cimentul *A* este constituit din 2 moli aluminat monobaric şi un mol silicat dibaric, analog concepţiei lui Jules Bied [16], descoperitorul cimentului aluminos de calciu (ciment fondu), care pretindea că acesta trebuie să aibe compoziţia chimică teoretică :

$$2\,(CaO.Al_2O_3) + 2CaO.SiO_2$$

Cimenturile *A*, *B*, *C*, *D* şi *E* au conţinutul de silice din ce în ce mai redus (de la 7 la 1%), ceea ce corespunde cu creşterea conţinutului de aluminat monobaric de la 58 la 94% şi scăderea conţinutului de silicat dibaric de la 42 la 6%.

Faţă de aluminatul monobaric, foarte refractar, silicatul dibaric are efect de fondant. Astfel se explică de ce o dată cu scăderea conţinutului de silicat dibaric respectiv de silice creşte refractaritatea cimentului de la 1 750 la 1 825°C.

Rezultă că refractaritatea cimenturilor aluminoase de bariu creşte cu cît compoziţia lor chimică se apropie mai mult de compoziţia aluminatului monobaric (cu cît mai puţină silice, oxid de fier, oxid de magneziu şi alcalii). Un conţinut de aprox. 1% silice uşurează totuşi sinterizarea şi scade refractaritatea cimentului cu cel mult 50°C.

Formarea aluminatului monobaric şi a silicatului dibaric realizîndu-se cu mult sub temperatura lor de topire, se pot obţine cimenturi refractare aluminoase de bariu de bună calitate (cu rezistenţe mecanice normale) şi prin arderi la temperaturi de incompletă sinterizare, contrar cimenturilor refractare de calciu de tip Lafarge *Secar 250* sau a cimenturilor aluminoase în genere, cu condiţia ca materiile prime folosite să fie foarte fin măcinate şi perfect omogenizate. Răcirea clincherului de ciment s-a constatat că poate fi făcută lent, fără nici un inconvenient pentru calitatea cimentului, ci din contra.

Cimenturile refractare aluminoase de bariu *A*, *B*, *C*, *D* şi *E* sînt lianţi aerieni, solubili în apă. Solubilitatea lor în apă creşte (de la cimentul *A* la cimentul *E*) o dată cu scăderea conţinutului de SiO_2, respectiv de $2BaO.SiO_2$ şi creşterea conţinutului de $BaO.Al_2O_3$, cum este şi natural să fie, acesta fiind constituentul solubil.

Rezistenţele la tracţiune t şi la compresiune c, în kg/cm², ale acestor cimenturi, după 7 zile, sînt arătate în tabela 3, iar refractaritatea lor este indicată în tabela 2.

Tabela 3

Cimentul	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
t	30,4	29,6	33,7	35,4	36,9
c	380	386	401	432	445

Rezultă din tabela 3 că rezistenţele mecanice ale cimenturilor refractare aluminoase de bariu sînt cu atît mai mari cu cît conţinutul lor în aluminat monobaric este mai mare.

5. Proprietățile specifice ale cimenturilor refractare aluminoase de bariu

Din cauza solubilității aluminaților de bariu fenomenele de priză și întărire ale cimenturilor refractare aluminoase de bariu sînt foarte complicate, iar urmărirea lor mult mai anevoioasă decît la cimenturile aluminoase de calciu.

S-a constatat că cimenturile refractare aluminoase de bariu au o priză cu atît mai rapidă cu cît conținutul lor de SiO_2 și Fe_2O_3 este mai mic. Ele au nevoie pentru priză și întărire (hidratare completă) de o cantitate mai redusă de apă (15—20%) decît cimenturile aluminoase de calciu (20—26%) sau cimenturile portland.

Reacțiile chimice de hidratare de bază ale cimenturilor refractare aluminoase de bariu constau în principal din reacțiile de hidratare ale aluminatului monobaric și în secundar din reacțiile de hidratare ale silicatului dibaric.

Aluminatul monobaric, $BaO.Al_2O_3$, se hidratează după următoarele reacții:

$$BaO.Al_2O_3 + 6H_2O = BaO.Al_2O_3.6H_2O$$

$$2(BaO.Al_2O_3.6H_2O) = 2BaO.Al_2O_3.9\,H_2O + 2Al(OH)_3$$

$$2BaO.Al_2O_3.9H_2O + BaO.Al_2O_3 = 3BaO.Al_2O_3.6H_2O + 2Al(OH)_3.$$

Se formează în primul rînd mult gel de hidroxid de aluminiu sau alumină hidratată sub formă de gibbsit sau hidrargilit ($2Al(OH)_3 = Al_2O_3.3H_2O$), care cauzează întărirea rapidă a cimentului în primele zile, alături de hidroaluminați dibarici și tribarici.

Produșii finali de hidratare sînt deci geluri de alumină trihidrată și aluminat tribaric hexahidratat.

Silicatul dibaric, $2BaO.SiO_2$, se hidratează mai încet decît aluminatul monobaric, după reacțiile următoare:

$$2BaO.SiO_2 + nH_2O = 2BaO.SiO_2.nH_2O$$

$$2BaO.SiO_2.nH_2O = BaO.SiO_2.(n-1)H_2O + Ba(OH)_2.$$

Gelul de silicat monobaric hidratat contribuie prin uscare (deshidratare treptată) la întărirea lentă a cimentului, de asemenea și hidroxidul de bariu, care se carbonatează relativ ușor în contact cu bioxidul de carbon din atmosferă, dînd ca produs final carbonat de bariu, $BaCO_3$.

S-a cercetat la microscop, înainte și în timpul hidratării, cimentul *C* din tabela 2.

Secțiuni subțiri ale clincherului acestui ciment prezentau la microscop două faze distincte. Prima fază era alcătuită din granule izotrope refringente, uneori cu aspect sticlos. Această fază reprezenta 80—85% din total și era constituită din cristale albe de aluminat monobaric.

Faza a doua (secundară, 15—20%) era alcătuită din cristale birefringente, cu indicele de refracție mai ridicat, de silicat dibaric.

La acțiunea apei asupra acestui ciment s-a constatat că foarte curînd după contactul cu apa o parte din granulele de ciment se dizolvă formîndu-se apoi o substanță amorfă albă.

Zece pînă la douăsprezece ore după formarea substanței amorfe, cu aspect de gel de alumină hidratată, au apărut la microscop, în mai multe locuri deodată, o serie de cristale albe foarte mici de aluminat tribaric hexahidratat.

Deshidratarea cimentului refractar aluminos de bariu, prin încălzire la temperaturi înalte, este un fenomen foarte complex, care are ca efect scăderea rezistențelor mecanice și descompunerea treptată a cimentului întărit.

Deshidratarea cimentului are loc la temperaturi cu atît mai scăzute cu cît viteza creșterii temperaturii este mai mică și calcinarea este de mai lungă durată. Deshidratarea depinde deci în primul rînd de temperatură și în al doilea rînd de durata calcinării.

O calcinare îndelungată la o temperatură mai scăzută poate fi deci mai dăunătoare soliditățiibetonului refractar decît o calcinare mai scurtă la o temperatură mai înaltă.

Din apa cimentului aluminos de bariu întărit, de 16—20% față de greutatea cimentului, aprox. 92% se pierde după o calcinare de 170 de ore la temperatura de 400—420°C. Restul de 8% este ținută foarte dîrz și nu pleacă decît după o calcinare foarte îndelungată la temperaturi de peste 800°C, constatare făcută pe probe de aprox. 1 kg ciment hidratat.

Apa, care pleacă în timpul deshidratării cimentului, este de 5 feluri :

1. *Apa de imbibație*, care umple porii și cavitățile mai mari ale cimentului întărit și care pleacă foarte ușor la calcinări sub 105°C.

2. *Apa de adsorbție*, fixată la suprafața microparticulelor, învelind și legînd granulele de geluri între ele și care pleacă sub 200°C.

3. *Apa zeolitică* dintre straturile particulelor elementare organizate ale rețelei cimentului întărit, cu loc bine definit, care pleacă între 50 și 300°C.

4. *Apa de constituție*, legată molecular în timpul hidratării cimentului și care pleacă numai după calcinări îndelungate peste 200 și sub 1000°C.

5. *Apa legată absorbtiv de fisurile fine și capilarele compușilor de descompunere a cimentului deshidratat*, cu loc variabil, depinzînd de fisuri și capilare, care pleacă foarte greu peste 800°C și înaintea sinterizării compușilor de descompunere.

S-a analizat termic atît cimentul refractar aluminos de bariu nehidratat, cît și cel hidratat. Rezultatele analizelor termice diferențiale, cu viteza de încălzire de 5°C pe minut, au fost comparate cu acelea ale hidratului de alumină (hidroxidului de aluminiu) artificial [17].

Figurile 1, 2 și 3 reproduc diagramele acestor analize termice diferențiale. Transformările termice ale hidratului de alumină, principalul constituent al cimentului refractar aluminos de bariu hidratat, apar în primul rînd la analizele termice diferențiale ale cimentului întărit și numai în al doilea rînd apar transformările termice ale constituienților secundari, diferiții aluminați, silicați sau aluminoferiți hidratați.

Un studiu complet termic diferențial al aluminaților, silicaților și aluminoferiților de bariu hidratați neexistînd, nu s-au putut urmări

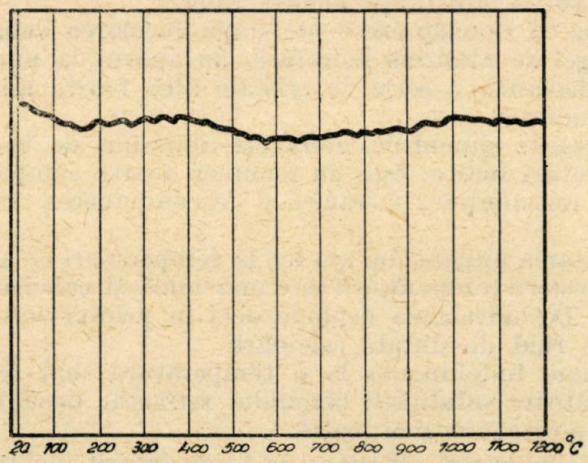


Fig. 1. — Diagrama analizei termice diferențiale a cimentului refractar aluminos de bariu *nehidratat*.

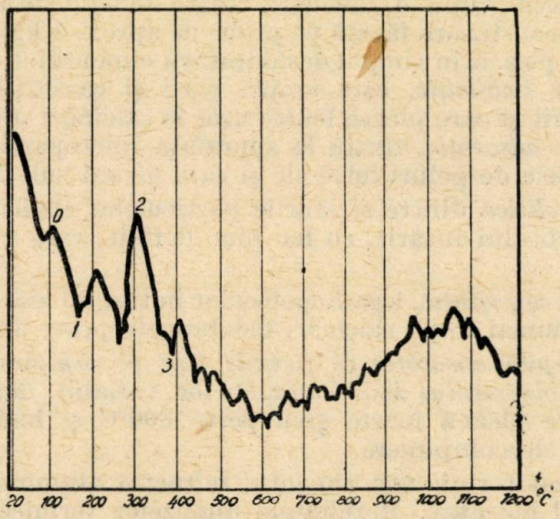


Fig. 2. — Diagrama analizei termice diferențiale a cimentului refractar aluminos de bariu *hidratat*.

transformările termice ale acestor constituienți secundari ai cimentului refractar aluminos de bariu hidratat în figura 1 și 2.

Pe diagrama termică diferențială a cimentului refractar aluminos de bariu *nehidratat*, din figura 1, nu se disting efecte termice importante,

deoarece aci avem de a face cu un produs care a fost obținut prin ardere la o temperatură cu mult peste 1 200°C, limită superioară a analizei noastre termice diferențiale.

Diagrama termică diferențială a cimentului refractar aluminos de bariu *hidratat*, din figura 2, prezintă în schimb efectele endotermice 0—1 și 2—3 ale hidratului de alumină artificial, din figura 3, plus o serie întreagă de efecte termice ale constituienților secundari ai cimentului hidratat. Acționînd simultan, toate aceste efecte endotermice și exoter-

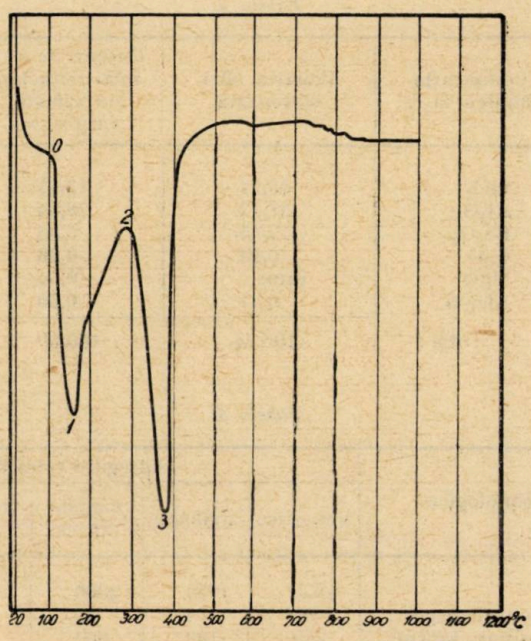


Fig. 3. — Diagrama analizei termice diferențiale a hidratului de alumină artificial, după O. Bolgiu și A. Dumitrescu.

mice se însumează modificînd alura curbei, menținînd însă diferitele efecte termice la temperaturile corespunzătoare. Peste 900°C se disting, în figura 2, efectele endotermice de deshidratare datorate apei legate absorbtiv de fisurile fine și capilarele compușilor de descompunere ai cimentului deshidratat și efectele exotermice ale reacțiilor chimice în stare solidă ale acestora, înaintea sinterizării lor.

Aceste efecte termice nu există bine înțeles în diagrama termică diferențială a aluminei hidratate artificiale, din figura 3, deoarece singură alumină deshidrată la această temperatură (900°C) nu mai suferă nici un fel de transformări termice pînă la punctul ei de topire.

6. Agregatele folosite la obținerea betoanelor refractare și caracteristicile lor tehnologice

Ca agregate au fost utilizate : bauxită albă sinterizată și deșeuri de cărămizi refractare de șamotă (argiloase), magnezitice, cromo-magnezitice și corindonice.

Caracteristicile tehnologice ale agregatelor refractare sînt arătate în tabela 5, iar compozițiile chimice în % ale bauxitei albe sinterizate și ale deșeurilor de cărămizi refractare de șamotă (argiloase) în tabela 4.

Tabela 4

Compoziția chimică în %	Bauxita albă sinterizată	Deșeuri de cărămizi refractare de șamotă (argiloase)
SiO_2	58,57	13,61
Al_2O_3	38,42	78,34
Fe_2O_3	2,35	5,85
CaO	0,43	0,96
MgO	urme	0,64
Alcalii	0,47	0,60
Total :	100,24	100,00

Tabela 5

Caracteristici tehnologice	Agregate refractare				
	bauxitice	argiloase	magnezitice	cromo-magnezitice	corindonice
Refractaritatea, °C	1850	1750	2000	2000	1920
„ conuri Seger	38	34	42	42	40
Rezistența la compresiune, kg/cm²	240	180	694	545	385
Porozitatea aparentă %	21	24	18	22	17
Greutatea volumetrică g/cm³	2,30	2,00	2,95	3,05	3,35

7. Modul de lucru pentru obținerea betoanelor refractare

Prepararea betoanelor refractare este în linii mari aceeași ca și a betoanelor obișnuite.

Atunci cînd agregatele refractare sînt poroase, ele trebuie să fie umezite cu multă vreme înainte de folosire, pentru a evita o sustragere parțială a apei de hidratare necesară cimentului în timpul prizei și întăririi.

Se îngrijește ca priza și întărirea betoanelor refractare, în primele 24 de ore, să se facă în atmosferă umedă, prin acoperirea lor cu cîrpe, saci, rogojini etc., ude.

Rezistențele mecanice ale betoanelor depind în afară de conținutul de ciment și de cantitatea de apă și granulometria agregatelor.

Cu prea multă apă se obțin betoane poroase, cu rezistențe mecanice reduse, cu prea puțină apă hidratarea cimentului nu poate fi completă. Trebuie deci lucrat cu cantitatea optimă de apă, care variază de la caz la caz după natura agregatelor și a cimenturilor.

Granulometria agregatelor și în special diametrul maxim al granulelor variază cu grosimea căptușelii monolitice de beton refractar. Proporția de granule fine sub 0,2 mm ∅ trebuie să fie de 10—15%, pe lîngă aprox. 55% granule mari și 35% granule mijlocii. Agregatele fine se amestecă și se omogenizează mai întîi perfect cu cantitatea necesară de ciment, iar apoi abia cu restul agregatelor refractare. Surplusul de apă necesară hidratării cimentului se adaugă la urmă și se continuă amestecarea pînă la omogenizarea perfectă a întregii mase umede. Betonul refractar astfel obținut se toarnă fără întrerupere în cofraje. Decofrarea betonului refractar se poate face după 24 sau 48 de ore.

8. Betoanele refractare obținute și caracteristicile lor tehnologice

Proprietățile betoanelor refractare depind în primul rînd de agregatele folosite și în al doilea rînd de cimentul utilizat ca liant. Ele sînt în special determinate de reacțiile chimice ce au loc la temperaturi înalte între agregate și liant. Formarea de compuși ceramici ușor fuzibili care ar compromite refractaritatea betonului trebuie evitată folosind agregate refractare adecuate.

Din cele două cimenturi refractare aluminoase de bariu arătate la capitolul 4, în proporție de 10, 15 și 20% și bauxită albă sinterizată, respectiv deșeuri de cărămizi refractare de șamotă (argiloase), magnezitice, cromo-magnezitice și corindonice, în proporție de 90, 85 și 80%, am fasonat, prin batere în tipare metalice și de lemn, diferite cuburi și prisme de betoane refractare.

Principalele caracteristici tehnologice ale betoanelor refractare obținute sînt arătate în tabela 6.

Din tabela 6 rezultă că rezistențele la compresiune ale betoanelor refractare cresc cu conținutul de ciment și că ele sînt mai mari după ardere la 1 400°C decît au fost înainte de ardere, cît și că refractaritatea betoanelor refractare scade cu conținutul de ciment.

Rezistența la șocuri termice a betoanelor refractare cu ciment alminos de bariu este excepțional de bună. Ea trece de obicei de 25 cicluri la încălziri la 1 200°C și răciri bruște la aer.

9. Deshidratarea și sinterizarea betoanelor refractare

Deshidratarea și sinterizarea betoanelor refractare a fost cercetată asupra betoanelor refractare argiloase, bauxitice, magnezitice, cromo-magnezitice și corindonice cu 20% ciment aluminos de bariu (conținut maxim) ca liant.

Comportarea tuturor betoanelor refractare la calcinări îndelungate pînă la 1 500°C a fost aceeași : pînă la 105°C pleacă între 40 și 50% din apa utilizată, la 300°C peste 50%, iar la 900°C peste 85%.

Tabela 6

Caracteristici tehnologice	Betoane refractare														
	bauxitice			argiloase			magnezitice			cromo-magnezitice			corindonice		
	Procente de ciment aluminos de bariu														
	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Porozitatea aparentă, %															
înainte de ardere	21	21	20	24	23	23	19	19	18	22	21	21	18	18	19
după ardere la 1 200°C	22	21	21	25	24	24	20	20	19	23	22	22	19	20	20
după ardere la 1 400°C	20	19	19	23	22	22	19	18	18	22	20	20	18	19	20
Rezistența la compresiune în kg/cm² după 7 zile,															
înainte de ardere	161	174	203	120	128	155	198	205	240	184	205	221	175	189	203
după ardere la 1 400°C	283	348	337	283	317	435	253	272	324	347	363	412	186	200	214
Contracția la ardere, %															
la 1 200°C	0,4	0,5	0,6	0,3	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9	0,5	0,6	0,7
la 1 400°C	0,5	0,7	0,8	0,5	0,6	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,9	1,1	0,6	0,7	0,8
Refractaritatea, °C	1790	1770	1750	1690	1690	1670	1980	1950	1920	1960	1920	1880	1900	1880	1865

Începutul formării cimentului ceramic dintre particulele de agregate refractare a fost determinat prin cercetare cu lupa binoculară (cu vedere stereoscopică) după calcinări de 4 ore la temperaturile de : 800, 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300 şi 1 400°C a betoanelor refractare. Cimentul ceramic începe să se formeze la betoanele refractare cromo-magnezitice la 900°, la cele argiloase, bauxitice şi magnezitice la 1 000°, iar la cele corindonice abia la 1 100°C.

Progresul reacţiilor pirochimice în stare solidă dintre compuşii de deshidratare ai cimentului cu particulele agregatelor refractare este foarte evident la betoanele arse la 1 200°C, cînd particulele fine ale agregatelor refractare au dispărut aproape complet, formînd goluri foarte fine în masa betonului refractar.

Aceste goluri foarte fine (pori mărunţi) dispar parţial la 1 300 şi total la 1 400 °C, cînd granulele agregatelor refractare se înconjoară de faze topite, care după răcire devin mase sticloase sau amorfe (necristaline) denumite *ciment ceramic*. Acestui ciment ceramic i se datoresc rezistenţele mecanice, la rece, mari ale betoanelor refractare arse peste 1 300°C.

10. Efectul temperaturilor înalte asupra deshidratării cimentului refractar aluminos de bariu întărit (hidratat)

Cercetarea deshidratării cimentului refractar aluminos de bariu întărit s-a făcut în comparaţie cu cimentul aluminos obişnuit (de calciu), cimentul silicatic de bariu şi cimentul portland, prin calcinarea simultană la diferite temperaturi constante a unor probe de aprox. 100 g.

Calcinarea la 105°C s-a făcut în etuvă electrică, iar pînă la 1 300°C într-un cuptor electric cu baghete de silită şi regulator automat pentru menţinerea temperaturilor constante.

Aceleaşi probe au fost calcinate la temperaturi din ce în ce mai înalte, atinse după intervalele de timp arătate în tabela 7 şi diagrama din figura 4.

Tabela 7

Temperatura °C	105	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1300
Durata de calcinare minute	3	8	16	30	47	67	92	122	157	198	240	335

Cantitatea de apă necesară prizei şi întăririi cimenturilor a fost luată drept unitate (100%), iar diferitele pierderi la calcinare (în grame, constatate prin cîntăriri succesive) s-au calculat în procente.

Pierderile la calcinare ale cimenturilor întărite (hidratate), după 3 ore de deshidratare (durată suficientă pentru a atinge greutate constantă) la temperaturi constante din ce în ce mai înalte, sînt arătate în procente în tabela 8 şi diagrama din figura 5.

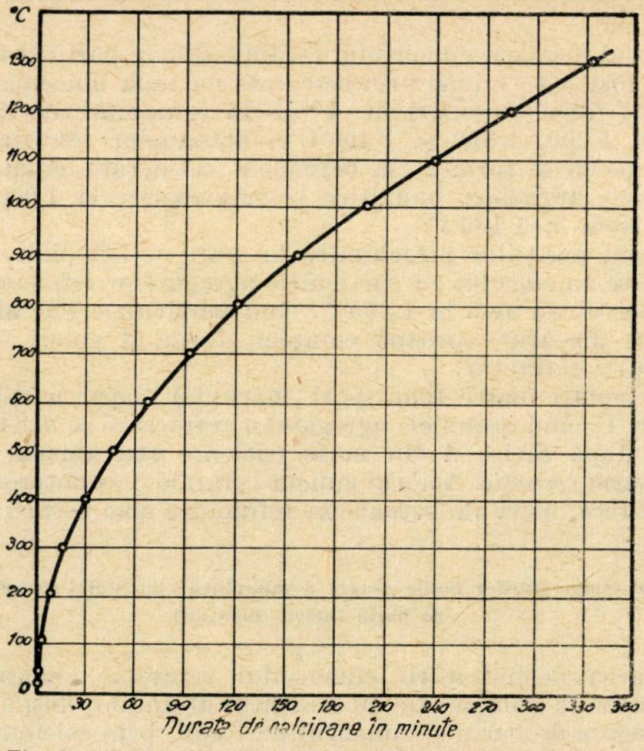


Fig. 4. — Curba ridicării temperaturilor cuptorului electric cu baghete de silită, folosit la deshidratarea cimenturilor şi betoanelor refractare.

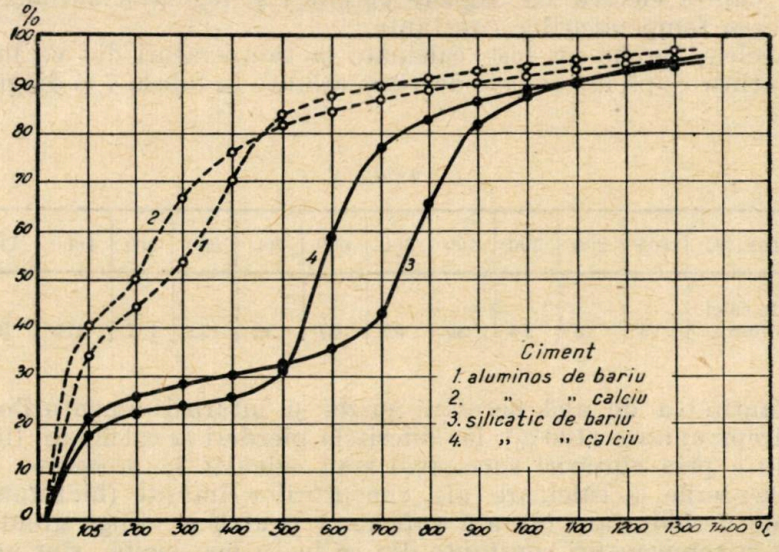


Fig. 5. — Diagrama deshidratării cimenturilor în%, la diferite temperaturi.

Tabela 8

Calcinare 3 ore la °C	Deshidratarea în % a cimentului			
	aluminos de bariu	aluminos de calciu	silicatic de bariu	portland
105	34,7	41,6	21,2	18,0
200	44,2	50,8	25,9	22,1
300	53,5	66,7	28,3	24,3
400	70,4	76,0	30,1	25,5
500	83,7	81,5	32,7	31,2
600	87,8	84,2	35,3	59,8
700	89,7	86,6	43,1	77,0
800	91,6	88,7	65,2	82,8
900	92,8	90,2	81,9	86,3
1000	93,4	91,4	87,1	88,6
1100	95,1	93,3	90,1	90,2
1300	97,0	95,3	95,1	93,4

Din tabela 8 și figura 5 se vede că pierderea de apă cea mai mare are loc la toate cimenturile sub 105°C, la cimenturile aluminoase (de bariu și calciu) într-o măsură mult mai mare decît la cimenturile silicatice. O foarte pronunțată deshidratare mai are loc și atunci cînd se pierde apa de constituție (apa legată chimic-molecular). Aceasta are loc între 200 și 500°C la cimenturile aluminoase (de bariu și calciu) și mult mai tîrziu la cimenturile silicatice, între 600 și 900°C la cimentul silicatic de bariu și între 500 și 900°C la cimentul portland.

11. Efectul temperaturilor înalte asupra rezistenței la compresiune la rece a cimentului refractar aluminos de bariu întărit

Cercetările s-au făcut în comparație cu cimentul aluminos de calciu, cimentul silicatic de bariu și cimentul portland luînd rezistențele la compresiune după 28 de zile ale probelor necalcinate drept etalon (100%).

Calcinările, timp de 6 ore, la temperaturi constante, s-au făcut simultan pentru toate probele la 105°C în etuvă electrică, la temperaturile de 300—1 200°C într-un cuptor electric cu baghete de silită și la 1 400°C într-un cuptor de laborator cu gaz metan.

Tabela 9

Calcinare 6 ore la °C	Rezistențele la compresiune la rece, în %, ale cimentului			
	aluminos de bariu	aluminos de calciu	silicatic de bariu	silicatic de calciu
105	107,2	104,6	101,0	102,1
300	92,8	82,3	94,5	100,4
500	70,2	56,9	79,8	85,0
700	60,1	45,1	56,9	39,7
800	62,3	45,8	43,8	22,5
900	64,0	50,1	32,7	17,6
1000	70,4	54,9	31,7	38,8
1200	86,7	78,0	73,8	80,0
1400	113,5	132,5	162,7	142,1

Din tabela 9 şi diagrama din figura 6 se constată că rezistenţele la compresiune, la rece, se măresc prin încălziri pînă la 105°C, pentru a scă-

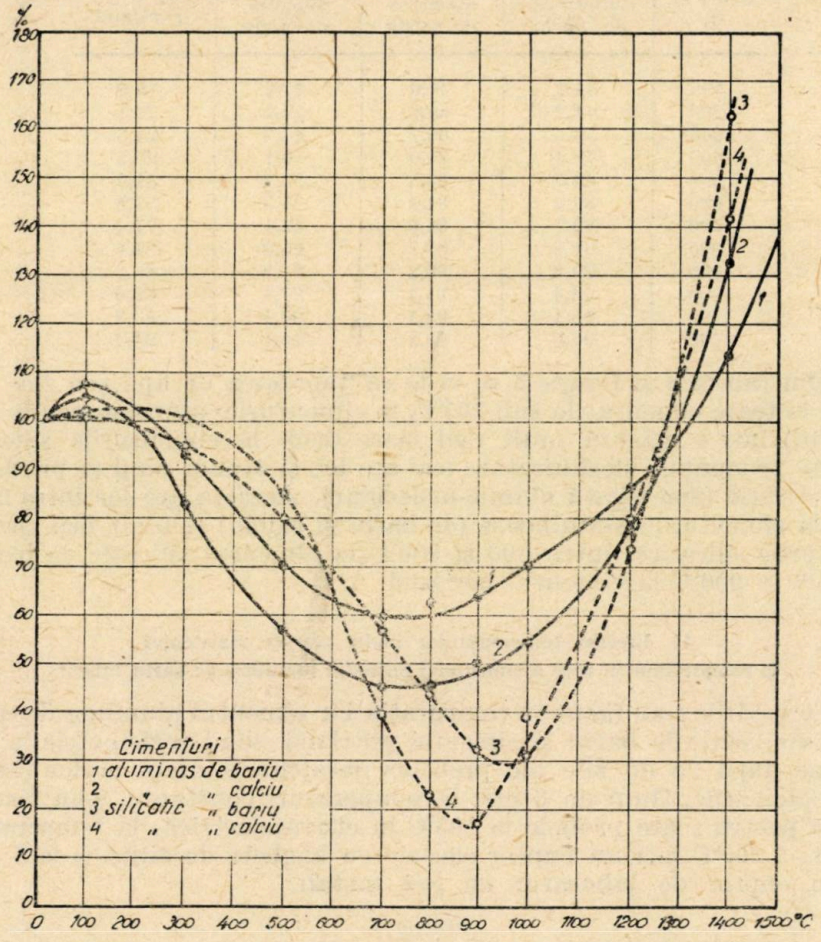


Fig. 6. — Diagrama rezistenţelor la compresiune la rece ale cimenturilor, după calcinări la diferite temperaturi între 105 şi 1 400°C.

dea apoi şi a creşte din nou după calcinări la 700, respectiv 900—1 000°C. Are deci loc mai întîi distrugerea parţială a structurii cimenturilor hidratate, prin eliminarea apei de constituţie şi apoi cimentarea ceramică (prin sinterizare) a componenţilor deshidrataţi rezultaţi.

Rezistenţele la compresiune la rece după arderi la 1 400°C depăşesc rezistenţele iniţiale. Cea mai mică scădere a rezistenţelor la compresiune la rece o prezintă cimentul refractar aluminos de bariu, iar cea mai mare cimentul portland.

12. Efectul temperaturilor înalte asupra deshidratării betoanelor refractare

Efectul temperaturilor înalte asupra deshidratării betoanelor refractare s-a cercetat pe probe de aproximativ 250 g de betoane refractare argiloase, bauxitice şi magnezitice, la fel ca şi la cimenturi.

Tabela 10

Calcinare 5 ore la °C	Deshidratare în %		
	Betoane refractare		
	argiloase	bauxitice	magnezitice
105	50,4	47,3	40,3
200	55,6	53,1	47,5
300	61,1	58,7	49,0
400	68,3	63,0	58,3
500	75,6	67,8	62,7
600	78,8	70,1	70,3
700	81,0	72,9	79,8
800	83,2	78,7	85,1
900	85,0	86,7	86,5
1000	87,6	89,7	87,7
1100	89,5	91,4	88,1
1300	94,2	95,8	93,3

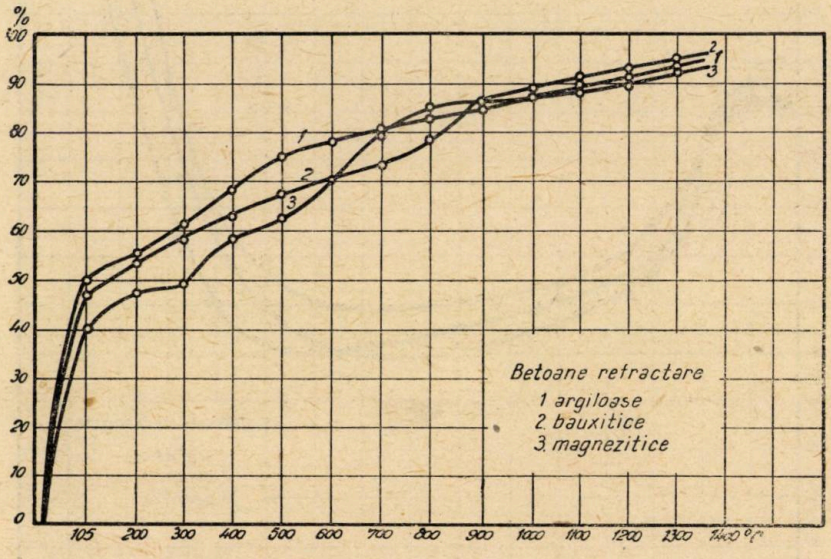


Fig. 7. — Diagrama deshidratării betoanelor refractare în %, la diferite temperaturi.

Din tabela 10 şi diagrama din figura 7 se vede că cea mai mare pierdere de apă are loc, ca şi la cimenturi, sub 105°C.

Pînă la 500°C deshidratarea cea mai mare o au betoanele refractare argiloase, urmate de cele bauxitice și magnezitice. Cu cît porozitatea aparentă a agregatelor refractare este mai mare, cu atît betoanele refractare se deshidratează mai ușor pînă la aproximativ 500°C.

13. Efectul temperaturilor înalte asupra rezistenței la compresiune a betoanelor refractare

Efectul temperaturilor înalte asupra rezistenței la compresiune la rece a betoanelor refractare s-a studiat asupra betoanelor refractare

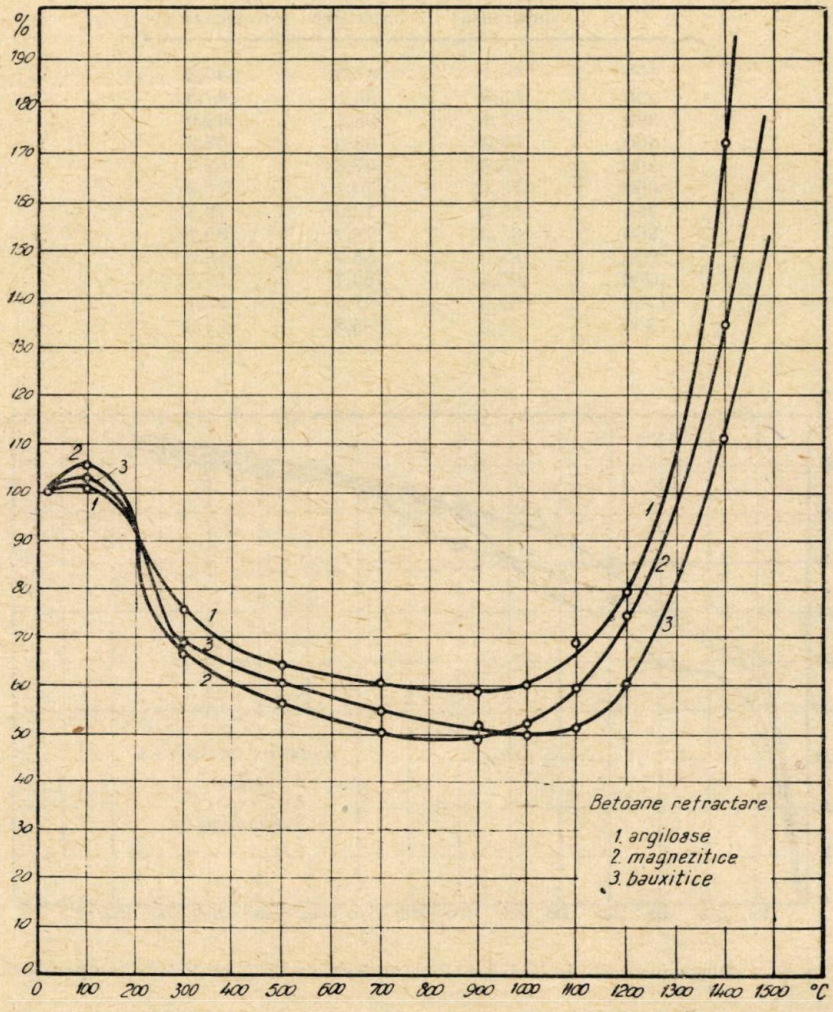


Fig. 8. — Diagrama rezistențelor la compresiune la rece ale betoanelor refractare cu 20% ciment, după calcinări la diferite temperaturi între 105 și 1 400°C.

argiloase, bauxitice şi magnezitice cu 20% ciment aluminos de bariu ca liant. Drept etalon (100%) s-au luat rezistenţele la compresiune după 28 zile.

Rezistenţele la compresiune la rece, recalculate în procente, ale betoanelor refractare, determinate după calcinări de 6 ore, la diferite temperaturi constante între 300 şi 1 400°C, sînt arătate în tabela 11 şi figura 8.

Tabela 11

Calcinare 6 ore la °C	Rezistenţele la compresiune la rece în %		
	Betoane refractare		
	argiloase	bauxitice	magnezitice
105	100,8	102,8	105,0
300	75,2	68,6	66,9
500	64,3	60,1	56,3
700	60,5	54,9	50,2
900	58,7	52,0	49,1
1000	61,4	50,7	51,8
1100	68,5	51,6	59,5
1200	79,3	60,7	75,1
1400	172,5	111,5	135,0

Ca şi la cimenturi, rezistenţele la compresiune la rece ale betoanelor refractare cresc puţin pînă la 105°C, pentru a scădea apoi foarte mult la calcinări pînă la 300°C şi mai puţin la calcinări pînă la 900—1 000°C, cînd, atingînd un minimum, încep a creşte din nou foarte mult, depăşind la 1 400°C rezistenţele la compresiune iniţiale. Din diagramă rezultă că cimentarea ceramică a granulelor de agregate refractare, care se realizează datorită reacţiilor chimice în stare solidă dintre constituenţii deshidrataţi ai cimentului refractar aluminos de bariu şi agregatele fine, începe să se formeze la aprox. 800°C la betoanele refractare magnezitice, 900°C la betoanele refractare argiloase şi 1 000°C la betoanele refractare bauxitice.

14. Influenţa conţinutului de ciment asupra rezistenţei la compresiune a betoanelor refractare

Influenţa conţinutului de ciment asupra rezistenţelor la compresiune ale betoanelor refractare s-a cercetat asupra betoanelor refractare argiloase, bauxitice şi magnezitice cu ciment refractar aluminos de bariu ca liant, după 7 zile de la facerea prizei. Rezultatele sînt redate în tabela 12 şi diagrama din figura 9.

Tabela 12

Betoane refractare	Rezistenţa la compresiune, în kg/cm², după 7 zile					
	Conţinutul în ciment %					
	10	15	20	30	40	50
argiloase	120	128	155	175	172	181
bauxitice	161	174	203	229	248	233
magnezitice	198	205	240	287	322	344

Din figura 9 rezultă că rezistențele la compresiune ale diferitelor betoane refractare depind într-o anumită măsură de rezistențele la com-

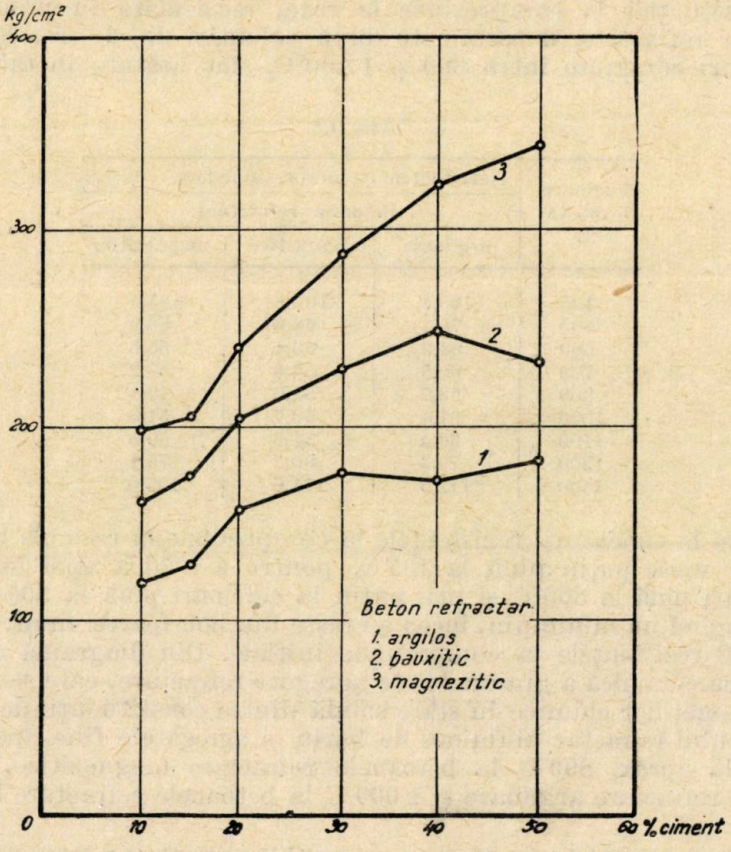


Fig. 9. — Diagrama rezistențelor la compresiune ale betoanelor refractare, după 7 zile, în raport cu conținutul de ciment aluminos de bariu.

presiune medii ale agregatelor refractare, care au fost (vezi tabela 5) pentru : șamotul refractar (argilos) 180 kg/cm²
bauxita albă sinterizată 240 kg/cm²
deșeurile magnezitice 694 kg/cm².

Rezistențele la compresiune ale betoanelor refractare cresc cu conținutul de ciment.

Din cauza neomogenității betoanelor refractare provocată de sedimentarea suspensiunilor cimentului [18], cît și a particulelor mari ale agregatelor față de cele mici, sedimentare ce are loc înainte ca cimentul să fi făcut priză, această creștere a rezistențelor la compresiune nu este uniformă.

15. Influența conținutului de ciment asupra refractarității betoanelor refractare

Influența conținutului de ciment asupra refractarității betoanelor refractare s-a studiat de asemenea asupra betoanelor refractare argiloase, bauxitice și magnezitice. Ea este arătată în tabela 13 și figura 10.

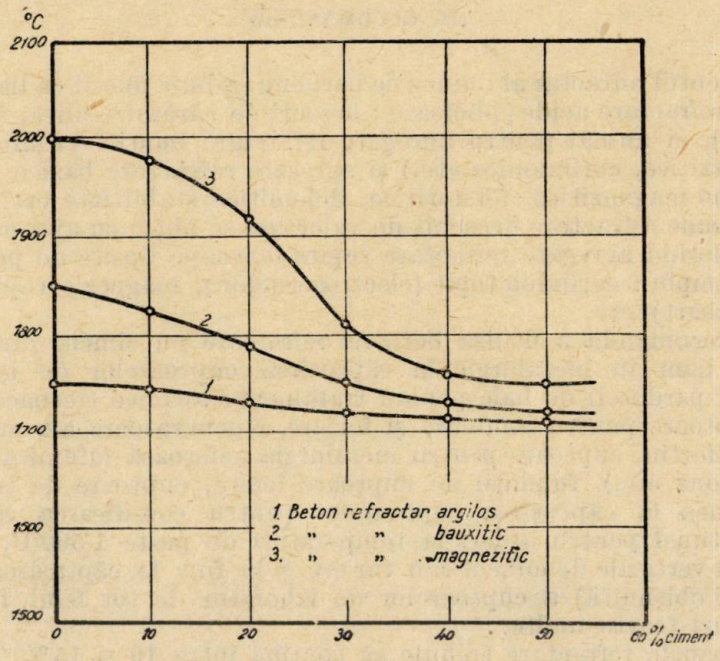


Fig. 10. — Diagrama refractarității betoanelor refractare în raport cu conținutul de ciment aluminos de bariu.

Tabela 13

Betoane refractare	Refractaritatea în °C					
	Conținutul în ciment %					
	0	10	20	30	40	50
argiloase	1750	1745	1730	1720	1715	1710
bauxitice	1850	1825	1790	1750	1730	1720
magnezitice	2000	1980	1920	1810	1760	1750

În toate cazurile refractaritatea scade cu creșterea conținutului de ciment.

Scăderea refractarității este mare atunci cînd se mărește conținutul de ciment de la 10 la 30 % și mică atunci cînd conținutul de ciment crește de la 40 la 50 %.

Cu toată scăderea pronunțată a refractarității betoanelor magnezitice cu ciment aluminos de bariu ca liant, refractaritatea acestor betoane rămîne totuși în toate cazurile superioară refractarității betoanelor bauxitice și argiloase.

III. RECOMANDĂRI

Cimentul refractar aluminos de bariu nu trebuie folosit ca liant pentru agregate refractare acide (silicioase : deșeuri de cărămizi silica, silico-argiloase etc.), ci numai pentru agregate refractare neutre (cromitice, argiloase, bauxitice, corindonice etc.) și agregate refractare bazice (magnezitice, cromo-magnezitice, forsteritice, dolomitice stabilizate etc.).

Betoane refractare deosebit de valoroase se obțin cu ajutorul acestui ciment folosind agregate refractare topite (aproape lipsite de porozitate), ca de exemplu : corindon topit (electrocorindon), magnezie topită, mulit topit (corhart) etc.

Se recomandă a utiliza betoane refractare cu ciment aluminos de bariu ca liant în metalurgie la căptușirea cuptoarelor de tratamente termice și pardoseli de hale pentru tratamente termice (recoacere, călire etc.), cuptoare pentru laminare și forjare, regeneratoare ale cuptoarelor Siemens-Martin, cuptoare pentru metalurgia neferoasă (aluminiu, plumb, cupru, bronz etc.), fundații de cuptoare înalte, cuptoare de turnătorie, de asemenea la căptușirea cuptoarelor pentru cocsificarea cărbunilor, cuptoare tunel pentru arderi la temperaturi de peste 1 500°C, cuptoare rotative și verticale de ciment sau var etc. și în fine la căptușirea (termoizolantă și obișnuită) a cuptoarelor de laborator de tot felul, folosite la temperaturi foarte înalte.

Betoanele refractare trebuie să conțină între 10 și 15% (din greutate), maximum 20%, ciment aluminos de bariu. Atunci cînd pot fi folosite presiuni foarte mari la baterea betoanelor în cofraje, conținutul de ciment poate scădea la 4—5%, în avantajul refractarității, a înmuierii sub sarcină, contracției etc., a betoanelor refractare rezultate.

Pentru realizarea betoanelor cu refractarități maxime se recomandă a folosi cimenturi aluminoase de bariu cu cît mai mult aluminat monobaric și cît mai puțin silicat dibaric și impurități fondante, ca Fe_2O_3 și alcalii, cu alte cuvinte cimenturi care să conțină, în afară de proporția normală de BaO și Al_2O_3, sub 3% SiO_2 și sub 1% Fe_2O_3 + alcalii.

IV. CONCLUZII

Din lucrarea de față s-au putut trage următoarele concluzii :

1) Refractaritatea și rezistențele mecanice ale cimentului refractar aluminos de bariu sînt cu atît mai mari cu cît compoziția chimică a cimentului se apropie mai mult de compoziția aluminatului monobaric (SiO_2, Fe_2O_3, alcalii etc. în cantitate cît mai mică).

2) Întărirea acestui ciment refractar hidratat este cauzată în primul rînd de uscarea gelului de alumină hidratată şi în al doilea rînd de uscarea gelurilor de aluminaţi şi silicaţi de bariu hidrataţi, respectiv de diferite cristalizări, ca aceea a aluminatului tribaric hidratat.

3) Refractaritatea betoanelor refractare scade, iar rezistenţele lor la compresiune cresc cu creşterea conţinutului de ciment folosit ca liant, ele devenind mai mari după calcinări la 1 400°C decît au fost înainte de calcinare.

4) Rezistenţele la şocuri termice ale betoanelor refractare cu ciment aluminos de bariu ca liant sînt excepţional de bune.

5) Folosind ciment refractar aluminos de bariu ca liant şi agregate refractare bazice sau neutre, se pot obţine betoane refractare mult superioare acelora obţinute cu ajutorul cimenturilor refractare aluminoase de calciu de tip Lafarge *Secar 250*, a cimenturilor nerefractare aluminoase obişnuite de calciu (ciments fondus) sau a cimenturilor portland cu adaosuri fine.

Primită la redacţie la 30 aprilie 1959

ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ С ГЛИНОЗЕМИСТО-БАРИЕВЫМ ЦЕМЕНТОМ В КАЧЕСТВЕ ВЯЖУЩЕГО

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Автор получил в лабораторных условиях ряд огнеупорных глиноземисто-бариевых цементов, с постепенно улучшенными технологическими характеристиками, изучил их характерные свойства и изложил в настоящей статье некоторые теоретические соображения относительно их химического и минералогического состава, а также химических реакций, имеющих место при гидратации этих новых цементов.

С их помощью получаются глинистые (шамотные) бокситовые магнезитовые, хромо-магнезитовые и корундовые огнеупорные бетоны, при рациональном использовании соответствующих огнеупорных заполнителей, и определяется технологические характеристики этих бетонов.

Исследованы: эффект высоких температур (макс. 1300° С) на обезвоживание и спекание огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента по сравнению с другими цементами, а также полученных огнеупорных бетонов; эффект обжига при высоких температурах (макс. 1400°С) на сопротивление сжатию в холодном состоянии огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента, а также огнеупорных бетонов на этом цементе; влияние содержания цемента на огнеупорность и на сопротивления сжатию этих новых огнеупорных бетонов.

В лабораторных условиях, при помощи огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента в качестве вяжущего, был получен ряд высококачественных огнеупорных бетонов с отличной стойкостью на термические

удары и со следующей огнеупорностью в °С: глинистые — 1670—1690, бокситовые 1750—1790, корундовые 1865—1900, хромо-магнезитовые 1880—1960 и магнезитовые 1920—1980°С.

В заключение автор дает некоторые рекомендации по наиболее целесообразному использованию огнеупорных бетонов на глиноземисто-бариевом цементе.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма дифференциального термического анализа негидратированного огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента.

Рис. 2. — Диаграмма дифференциального термического анализа гидратированного огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента.

Рис. 3. — Диаграмма дифференциального термического анализа исскуственной гидроокиси глинозема по О. Болджиу и А. Думитреску.

Рис. 4. — Кривая роста температуры электропечи с карборундовыми палочками для обезвоживания огнеупорных цементов и бетонов.

Рис. 5. — Диаграмма обезвоживания цементов в %, при разных температах.

Рис. 6. — Диаграмма сопротивления холодному сжатию огнеупорных цементов, после обжига при разных температурах от 105 до 1400°С.

Рис. 7. — Диаграмма обезвоживания огнеупорных бетонов в % при разных температурах.

Рис. 8. — Диаграмма сопротивления холодному сжатию огнеупорных бетонов с 20 % содержанием цемента, после обжига при разных температурах от 105 до 1400°С.

Рис. 9. — Диаграмма сопротивления сжатию семидневных огнеупорных бетонов в зависимости от содержания глиноземисто-бариевого цемента.

Рис. 10. — Диаграмма огнеупорности бетонов в зависимости от содержания огнеупорного глиноземисто-бариевого цемента.

BÉTONS RÉFRACTAIRES À CIMENT ALUMINEUX DE BARYUM COMME LIANT

RÉSUMÉ

L'auteur a obtenu au laboratoire, une série de ciments réfractaires alumineux de baryum aux caractéristiques technologiques graduellement améliorées. Il en étudie les propriétés spécifiques et fait quelques considérations théoriques sur leur constitution chimique et minéralogique, ainsi que sur les réactions chimiques qui ont lieu lors de l'hydratation de ces nouveaux ciments.

On a réalisé, avec ces ciments, des bétons réfractaires à base d'argile (de chamotte), de bauxite, magnésie, chrome-magnésie et corindon, en utilisant rationnellement les agrégats réfractaires respectifs, et on a déterminé leurs caractéristiques technologiques.

L'étude porte sur : l'effet des températures élevées (1 300° C max.) sur la déshydratation et le frittage du ciment réfractaire alumineux de baryum hydraté, en comparaison avec d'autres ciments, et sur les bétons

réfractaires obtenus, l'effet des calcinations aux températures élevées (1 400°C max.) sur les résistances à la compression à la température ordinaire du ciment réfractaire alumineux de baryum, y compris celles d'autres ciments et des bétons réfractaires à ciment alumineux de baryum, ainsi que l'influence de la teneur en ciment sur la réfractairité et sur les résistances à la compression de ces nouveaux bétons réfractaires.

On a réalisé, au laboratoire, avec du ciment réfractaire alumineux de baryum comme liant, une série de bétons réfractaires de qualité supérieure, possédant des résistances exceptionnelles aux variations brusques de température et les résistances pyroscopiques suivantes : bétons réfractaires à base d'argile 1 670 à 1 690°C, de bauxite 1 750 à 1 790°C, de corindon 1 865 à 1 900°C, de chrome-magnésie 1 880 à 1 960°C, et de magnésie 1 920 à 1 980°C.

Pour conclure, l'auteur donne des recommandations pour une utilisation rationnelle des bétons réfractaires à ciment alumineux de baryum comme liant.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme de l'analyse thermique différentielle du ciment réfractaire alumineux de baryum *non hydraté*.

Fig. 2. — Diagramme de l'analyse thermique différentielle du ciment réfractaire alumineux de baryum *hydraté*.

Fig. 3. — Diagramme de l'analyse thermique différentielle de l'hydrate d'alumine artificiel (d'après O. Bolgiu et A. Dumitrescu).

Fig. 4. — Courbe de la hausse des températures du four électrique à baguettes de silite, employé à la déshydratation des ciments et bétons réfractaires.

Fig. 5. — Diagramme de la déshydratation des ciments (en %) à diverses températures.

Fig. 6. — Diagramme des résistances à la compression à la température ordinaire des ciments, après calcination à diverses températures, entre 105 et 1 400°C.

Fig. 7. — Diagramme de la déshydratation des bétons réfractaires (en %) à diverses températures.

Fig. 8. — Diagramme des résistances à la compression à la température ordinaire des bétons réfractaires à 20 % de ciment, après calcination à diverses températures, entre 105 et 1 400°C.

Fig. 9. — Diagramme des résistances à la compression des bétons réfractaires, après 7 jours, par rapport à leur teneur en ciment alumineux de baryum.

Fig. 10. — Diagramme de la résistance pyroscopique des bétons réfractaires par rapport à leur teneur en ciment alumineux de baryum.

BIBLIOGRAFIE

1. AL. BRANISKI, Société Roumaine de Chimie, Bulletin de Chimie Pure et Appliquée, **37**, *1—6*, 239—244 (1934).
2. K. D. NEKRASOV, A. V. ZOTOV, *Prepararea betoanelor refractare şi utilizarea lor la agregate termice*. Stroiizdat, 1950.
3. K. D. NEKRASOV, *Beton rezistent la foc*. Jaroupornîi beton, Promstroiizdat, 1957.
4. N. DEICĂ, *Fabricarea betoanelor refractare în R.P.R.* Metalurgia şi construcţia de maşini, *2*, 48—57 (1956).
5. AL. BRANISKI, Studii şi cercetări de chimie, **V**, *1*, 138—139 (1957), Zement-Kalk-Gips, *10*, 176—184 (1957); Cement and Lime Manufacture, **31**, *1*, 16—17 (1958); Revue

des Matériaux *511*, 108 — 118 (1958); Acad. R.P.R., Revue de Chimie, **II**, *1*, 138—140, 1957. Himia i Tehnologhia Silikatov, Moscova, *1*, 25—37 (1958).
6. T. D. ROBSON, The Refractories Journal, *5*, 203—207 (1954).
7. Г. В. КУКОЛЕВ, А. Ж. РОЙЗЕН, Silikat-Technik Berlin, *4*, *6*, 267—271 (1953); Журнал Прикладной Химии, Москва, **25**, *5*, 474—484 (1952).
8. AL. BRANISKI, C. CLEPER, Acad. R.P.R., Studii şi cercetări de mecanică şi metalurgie, **IV**, 239—260 (1953).
9. AL. BRANISKI, Oficiul de Stat pentru invenţii, dosar nr. 41 162 din 26 mai 1956.
10. H. WARTENBERG, H. J. REUSCH, Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie **207**, *4* (1932).
11. Н. А. ТОРОПОВ, Доклады Акад. Наук СССР, **1**, 150 (1935); Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Ж. ГАЛАКОВ, Доклады Акад. Наук СССР, **82**, 70 (1952).
12. K. LAGERQVIST, S. WALLMARK, A. WESTGREN, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **234**, 1 (1937).
13. G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, American Journal of Science, *39*, 1 (1915).
14. T. W. PARKER, Third International Symposium of the Chemistry of Cement, London, 1952, 485.
15. M. A. SWAYZE, American Journal of Science, **244**, 1 şi 65 (1946).
16. JULES BIED, Revue de Métallurgie, 6, 749 (1909). Brevets Français nos 390 290 et 391 454 (1908).
17. O. BOLGIU, A. DUMITRESCU, Acad. R.P.R. Revue de Métallurgie, **III**, *1*, 128—129 (1958).
18. A. STEOPOE, Zement-Kalk-Gips, *2*, 67—69 (1959). Revue des Matériaux, *1*, 1 (1958).

PROCEDEE NOI DE EXTRAGERE A FIERULUI DIN MINEREURI ȘI CERCETĂRI ROMÎNEȘTI ÎN ACEST DOMENIU

DE

P. DUMITRAȘCU și M. ISPAS

Procedeul clasic de extragere a fierului din minereuri, în furnal, care domină în prezent producția fierului în lumea întreagă, nu este o invenție a cuiva care să fi studiat anume fenomenul reducerii minereului de fier cu cărbuni și să fi stabilit principiile de realizare ; legile termochimiei metalurgice au fost lămurite de-abia recent, adică vreo 30 secole după începuturile metalurgiei preistorice.

Acest procedeu este rezultatul unei serii lungi de numeroase modificări, ameliorări și perfecționări care au dus la realizarea celui mai mare și modern furnal actual din lume, furnalul sovietic de 4 000 t/zi [1].

În stadiul său actual, procedeul cu furnal posedă o justificată poziție dominantă, și el nu poate fi pus în discuție atîta vreme cît condițiile locale de materie primă satisfac în mod economic exigențele furnalului care cresc pe măsură ce capacitatea și tehnica furnalului progresează.

Situația este însă cu totul alta în regiunile în care materiile prime disponibile nu corespund cu cele cerute de furnal, fapt ce a condus la numeroase încercări de a găsi noi procedee mai științifice, mai eficace și mai economice în acest domeniu care devine în prezent un punct de creștere.

Extragerea fierului din minereuri are la bază cîteva principii bine cunoscute, și pentru o examinare critică succintă a încercărilor care au fost dezvoltate în procedee noi, este util să le confruntăm cu expresiunile teoretice orientative ale procesului metalurgic.

Reamintim că procesul de extragere constă în separarea fierului de oxigenul din oxizii săi și din ceilalți componenți care alcătuiesc ganga minereurilor. Pentru această operație este nevoie de un reducător și de căldură. Reducătorii uzuali sînt : carbonul, monoxidul de carbon și hidrogenul. Sursele de căldură folosite sînt : combustibilii și electricitatea. Pro-

cesul de reducere se desfășoară la contactul dintre minereu și reducător la temperatura de reacție, în recipientul reactor.

Reacția de reducere este studiată cu ajutorul legilor termochimiei transpuse în metalurgie. Observăm că aplicarea acestor legi este numai orientativă, deoarece chiar în știința lor de origină, ele nu sînt aplicabile decît la soluții ideale, pe cînd în metalurgie soluțiile reactanților de bază sînt concentrate [2].

Acceptînd acest principiu, și urmărind ecuația generală de reducere

$$Fe_aO_b + cR \rightarrow aFe + cRO_b \text{ în care } R = C, CO \text{ sau } H_2,$$

se convine că dezvoltarea sa în sensul de extracție a metalului este în funcție de poziția amestecului de reactanți față de curba de echilibru a sistemului și de viteza cu care acest echilibru este atins.

Din legea acțiunii maselor se determină constanta K_p a acțiunii maselor la presiunea constantă p

$$K_p = \frac{\Pi P_p^c}{\Pi P_r^y},$$

unde : π = produsul factorilor sistemului ; P = presiunea parțială a participantului gazos sau lichid ; x, y = numărul molar al produșilor p și al reactanților r.

În cazul ecuației generale de reducere de mai sus, expresia constantei devine

$$K_p = P_{RO_b}^c.$$

Valoarea acestei constante indică numai dacă și cît de favorabile sînt condițiile de reacție.

Calculul termochimic al acestor constante fiind laborios, se recurge la valoarea variației energiei libere de reacție sau de formație ΔG intabulată în tabelele termochimice, pe care ecuația izotermă a lui Van't Hoff o leagă de constanta de echilibru cu notațiile uzuale

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p,$$

permițînd astfel să se obțină ordinul de mărime al constantei de echilibru K_p, și deci indicațiile orientative asupra desfășurării procesului [3].

Poziția de echilibru între substanțele reactante și produși variază cu temperatura și cu proporția participanților la reacție.

Temperatura de reacție determină starea produsului rezultat : lichidă, păstoasă, solidă.

Reacția se produce la suprafața de contact și pătrunde în adîncime pe măsură ce reactanții difuzează între ei.

Viteza de difuzie D este redată valoric de ecuația lui Stockes-Einstein

$$D = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

în care N = numărul lui Avogadro ; η = viscozitatea reactantului în care se difuzează ; r = raza moleculei reactantului difuzant.

Rezultă că viteza de difuzie crește cu temperatura și gradul de fluiditate și divizare a reactanților.

Cu toate că în sistemele metalurgice difuzia joacă un rol preponderent, lipsesc studii și date în acest domeniu.

Viteza cu care echilibrul de reacție este atins crește cu temperatura

$$V_r = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \Pi P_r^{\nu}$$

(legea lui Bolzman aplicată la ipoteza termodinamică a lui Vant't Hoff-Arrhenius),
unde K_0 = numărul specific de ciocniri moleculare ale gazelor reactante pe cm^3 și secundă ; E = energia de activare [4].

Importanța calculului teoretic al vitezei de reacție este limitată de frecventa necorespondență a mecanismului reacțiilor cu ecuațiile stoichiometrice respective. Expresia sa matematică dă totuși indicații utile privitoare la desfășurarea procesului.

Viteza procesului, care ca finalitate interesează practic metalurgia, depinde nu numai de viteza de reacție, ci și de viteza de difuzie, și implicit de starea de divizare a reactanților.

Se știe că în metalurgie difuzia are valori mai mici decît viteza de reacție pe care astfel ea o limitează, și deci difuzia trebuie accelerată.

Expresia vitezei procesului V este pusă de S. T. Rostovțev [4] sub forma

$$V = P_r . A . f(V_r D)^{\frac{1}{2}} [1 - e^{-a.f\left(\frac{V_r}{D}\right)^{\frac{1}{2}}}],$$

sau

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_{Di}} + \frac{1}{V_{De}},$$

în care : $V_{Di,e}$ = viteza de difuzie în interiorul, respectiv exteriorul zonei de reacție ; A = suprafața de contact a reactantului solid ; a = dimensiunea bucăților reactantului solid.

Aceste expresii pun în evidență influența acceleratoare a difuziei și a formei în care se prezintă pe de o parte minereul : strat gros, strat subțire, strat fluidizat, strat ciclonat și pe de altă parte reducătorul : solid, gazos.

Din această expunere de principii rezultă că procesul este o funcție complexă de mai mulți parametri și, în consecință, admite ca soluții diferite procedee, după parametrul ce s-a luat în considerare.

Pentru o prezentare sistematică a procedeelor, este recomandabil să se adopte criteriul de *stare* în care se obține produsul : lichidă, păstoasă, solidă.

I. EXTRAGEREA FIERULUI ÎN STARE LICHIDĂ

Fierul se obține în prezent aproape în totalitate în stare lichidă. Procedeul de bază generalizat în toată lumea utilizează încărcătura de minereu în strat gros, reducătorul combustibil solid care constituie și sursa de căldură, iar ca recipient furnalul.

O succintă prezentare a acestui procedeu este utilă pentru a scoate în evidență rațiunile pentru care cercetătorii caută soluții noi la această veche problemă metalurgică.

Combustibilul încărcat în furnal necesită oxigen, și alimentarea cu aer implică insuflarea a patru volume de azot inactiv, balast, pentru un volum de oxigen util, fapt ce supraîncarcă întreaga instalație și constituie deficiența de fond a procedeului [5].

Acest procedeu de reducere a minereurilor de fier în *furnal cu cocs* (în cazuri izolate cu mangal) are o origine empirică.

Procesul metalurgic se dezvoltă pe verticală, de-a lungul înălțimii furnalului, între cele două fluxuri în contra curent : patul de fuziune ce coboară și coloana de gaze reducătoare ce urcă cu o temperatură descrescătoare. Reacția de reducere realizează în patul de fuziune, pe măsură ce acesta coboară în zone de temperaturi succesiv mai înalte, la început un burete fieros care se transformă în fier păstos și apoi se carburează, se topește și se evacuează ca atare.

Procesul în sine se abate de la funcționarea teoretică indicată de diagrama de echilibru a sistemelor de reducere a oxizilor de fier. Această diagramă clasică, în funcție de temperatura și de concentrația factorilor în reacție, este alcătuită din curbele de echilibru pe sisteme chimice separate și pune în evidență abaterea procesului din furnal față de funcționarea teoretică.

Cauzele acestei abateri provin din însăși organizarea furnalului în înălțime și anume :

— căderea temperaturii cu înălțimea, și

— micșorarea vitezei de reacție cu căderea temperaturii.

Efectele acestei abateri se fac simțite în consumul excesiv de material scump *cocsul* atît ca agent termic cît și ca producător de agent chimic de reducere (C și CO).

Procedeul cu furnal s-a dezvoltat în ultimile șase secole numai pe bază de experiențe, variind parametrii de construcție și de alimentare, în scopul de a corecta cît mai mult excesul de consum de cocs, de a mări productivitatea și deci rentabilitatea care stă la baza realizărilor industriale.

Progresele realizate în aceste șase secole sînt binecunoscute, ca și tendințele în curs de adoptare.

Rămîne însă de rezolvat problema de bază, *consumul de cocs* ; acolo unde cocsul, respectiv cărbunele cocsificabil, este sau va deveni deficitar, trebuie găsit un procedeu nou, bazat pe resursele locale care să înlocuiască parțial sau total cocsul.

Consumul de cocs metalurgic scump, chiar la furnalele moderne este excesiv.

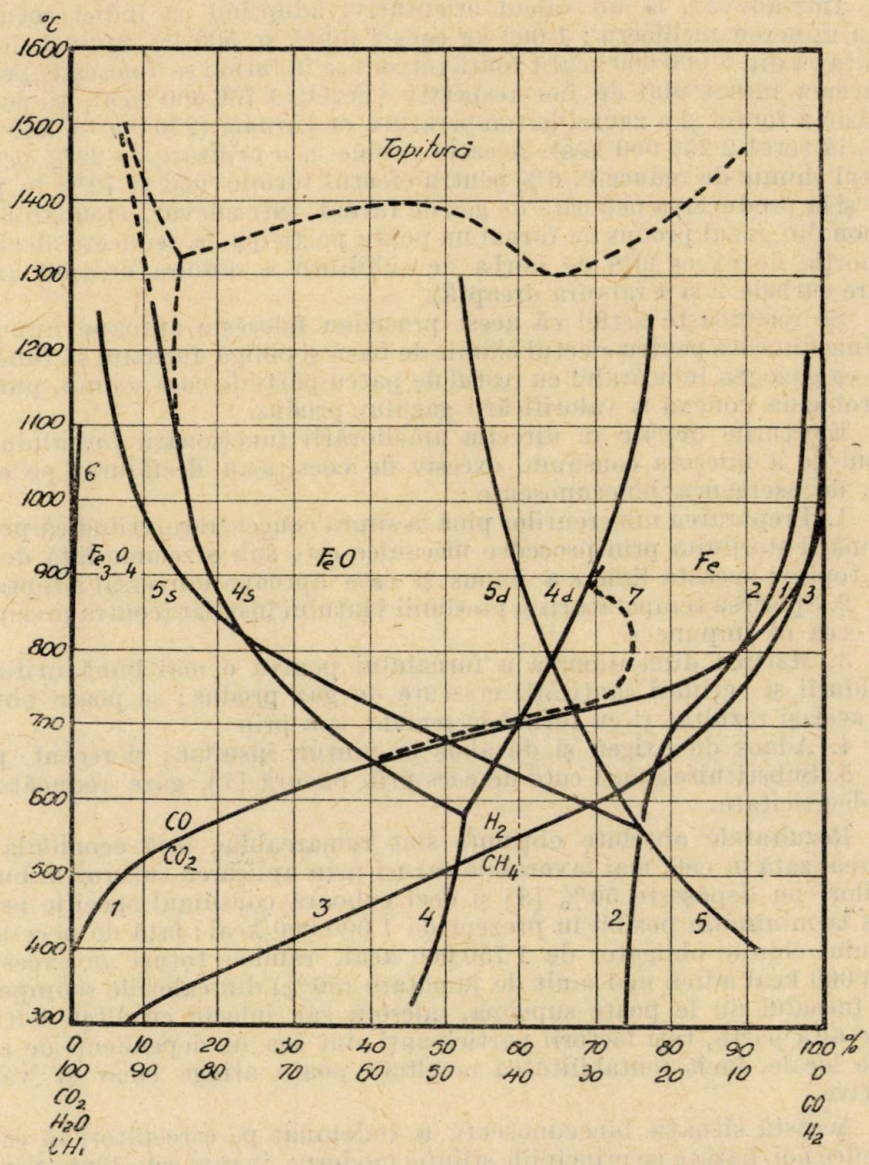


Fig. 1. — Diagrama de echilibru a sistemelor de reducere a oxizilor de fier.

1. — Curba de echilibru $CO_2 + C \rightleftarrows 2\ CO$; *2.* — Idem în condiții de furnal; *3.* — Curba de echilibru $2H_2 + C \rightleftarrows CH_4$; *4.* — Curba de echilibru $Fe_3O_4 + 4CO \rightleftarrows 3Fe + 4CO_2$; *5.* — Curba de echilibru $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$; *6.* — Curba de echilibru $3Fe_2O_3 + CO \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + CO_2$; *7.* — Curba de echilibru $3FeO + 2CO \rightleftarrows Fe_3C + CO_2$.

Într-adevăr, la un calcul orientativ, adoptînd ca indici rotunjiți la un minereu mediocru : 1 000 kg cocs/t fontă și 500 kg zgură/t fontă, rezultă că din 8 000 000 kcal/t fontă introduse în furnal se folosește pentru reducerea minereului de fier respectiv (Fe_2O_3) 1 750 000 kcal, și pentru încălzirea fontei și a zgurei la temperatura de turnare (270 000 + 230 000) kcal, în total 2 250 000 kcal. Aceasta revine la o utilizare de 22% pentru efectul chimic de reducere, 6% pentru efectul termic util și 72% în pierderi și la producerea nedorită de gaz de furnal. Într-adevăr, monoxidul de carbon din gazul produs de furnal nu poate participa la reducere decît în proporția de exces față de curba de echilibru 4 ramura dreaptă (zona dintre curbele 2 și 4 ramura dreaptă).

Se recunoaște astfel că acest procedeu folosește aproape numai o cincime din cocs pentru efectul chimic de bază și obligă furnalul să funcționeze ca gazogen indezirabil cu restul de patru părți de cocs scump, punînd și problema conexă a valorificării gazului produs.

Eforturile depuse în direcția ameliorării funcționării furnalului în scopul de a micșora consumul excesiv de cocs, s-au desfășurat pe cinci linii, de asemenea binecunoscute :

1. Prepararea minereurilor pînă la supra concentrare, știind că prețul eliminării sterilului prin procedee mecanice este sub o zecime față de cel prin topire ; această linie s-a impus și este aproape universal adoptată ;

2. Sporirea temperaturii și presiunii vîntului insuflat (contra presiune) [6], ceea ce impune și

3. Mărirea dimensională a furnalului pentru o mai bună utilizare a căldurii și acțiunii cantității crescute de gaz produs ; se poate obține însă același rezultat și cu furnalele scunde, sau prin

4. Adaos de oxigen și de abur în vîntul insuflat ; și recent prin

5. Substituirea unei cote de cocs prin păcură [7], gaze reducătoare sau electricitate.

Rezultatele absolute obținute sînt remarcabile, însă economia de cocs realizată în cele mai favorabile cazuri prin aplicarea tuturor îmbunătățirilor, nu depășește 50% [8] și deci coboară consumul specific astfel redus la minimum posibil în prezent de 4 000 000 kcal ; față de necesarul efectului chimic obligator de 1 750 000 kcal, rămîne totuși un exces de 2 250 000 kcal adică mai mult de jumătate (56%) din caloriile scumpe pe care furnalul nu le poate suprima, micșora sau înlocui cu altele ieftine. Pe de altă parte, toți factorii participanți sînt așa de dependenți de condițiile locale, încît rentabilitatea rezultată poate atinge chiar și valori negative.

Această situație binecunoscută a îndemnat pe cercetători să caute procedee noi, bazate pe principiile științei moderne, în care cele două operații esențiale calitativ distincte — chimică și termică — să fie realizate de agenții locali disponibili, cei mai ieftini, în condițiile tehnice cît mai conforme cu recomandările teoretice.

Problema nu este chiar nouă ; ea s-a pus mai insistent în ultimii 50 de ani și cercetători numeroși au conceput și experimentat diferite procedee în care furnalul consumator de cocs este înlocuit cu alt agregat și alt agent extractor.

Din 1911 de cînd a apărut primul procedeu nou, pînă astăzi s-au elaborat peste 25 procedee noi și variante ; succesul obținut la verificări experimentale a variat de la caz la caz, ducînd la eliminarea procedeelor necorespunzătoare, la continuarea experimentării celor ameliorabile și la adoptarea celor satisfăcătoare.

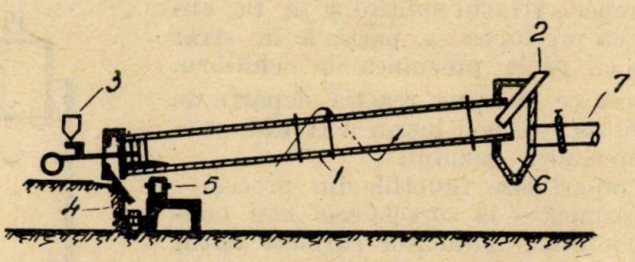


Fig. 2. — Procedeul Basset.

1. — Cuptorul tubular rotativ; *2.* — Alimentarea cu minereu amestecat cu cărbuni și cu fondanți ; *3.* — Arzătorul ; *4.* — Evacuarea zgurii clinker ; *5.* — Evacuarea fontei topite ; *6.* — Ciclon pentru desprăfuirea gazelor ; *7.* — Evacuarea gazelor.

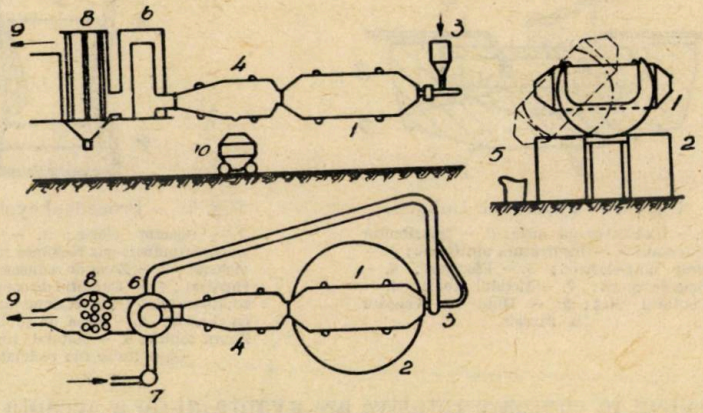


Fig. 3. — Procedeul Sturzelberg.

1. — Cuptorul de reducere; *2.* — Platforma turnantă cu mecanismul de basculare; *3.* — Alimentarea cu combustibil și aer preîncălzit pentru ardere; *4.* — Cuptor de preîncălzirea și prăjirea minereului ; *5.* — Evacuarea fontei topite ; *6.* — Preîncălzirea aerului de combustie ; *7.* — Suflarea aerului rece pentru preîncălzire ; *8.* — Uscarea cărbunelui de reducere ; *9.* — Evacuarea gazelor arse ; *10* — Evacuarea minereului preîncălzit.

În categoria procedeelor de extragere a fierului în stare topită, noile procedee au părăsit stratul gros de fuziune, caracteristic furnalelor, adoptînd stratul subțire în cuptoare rotative lungi (Basset 1920, fig. 2 și Azincourt-IRSID 1957) și scurte (Sturzelberg 1930, fig. 3) stratul foarte subțire în cuptor electric cu vatră (Lubatti 1953, fig. 4) și stratul ciclonat (Cyclosteel 1956, fig. 5) în cuptor reactor.

Ideea de bază la această categorie este triplă :

1. Să elibereze cărbunele reducător de presiunea coloanei încărcăturii la care trebuie să reziste în furnal și pentru care se cere cărbunelui calități speciale și scump realizabile.

2. Să realizeze un contact mai intim între reducător și minereu, amestecîndu-i de la început cît mai bine, iar gazul inactiv produs de reacție să străbată repede stratul subțire și să fie eliminat astfel ca presiunea sa parțială în strat să fie mai mică decît presiunea de echilibru, ($k_p = P^x_{RO_b}$) ceea ce menține reacția departe de starea de echilibru și deci într-o activitate nefrînată de presiunea gazului.

3. Să repartizeze funcțiile din proces — chimică și termică — la sursele cele mai convenabile disponibile : reducător cărbune ieftin și sursa termică flacără de păcură sau curent electric.

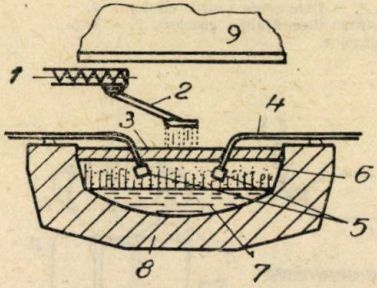


Fig. 4. — Procedeul Lubatti.

1. — Încărcător cu melc; *2.* — Distribuitor automat; *3.* — Încărcătura plutitoare; *4.* — Braț port-electrod; *5.* — Electrozi; *6.* — Baia de zgură; *7.* — Metalul topit; *8.* — Cuptorul plat; *9.* — Hota de evacuare a gazelor.

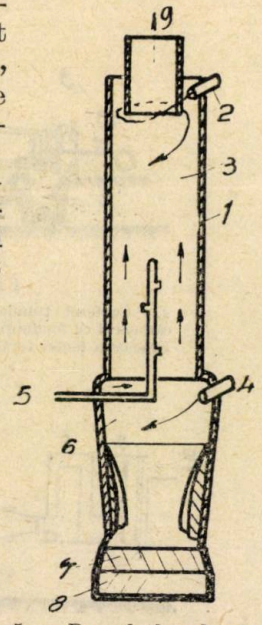


Fig. 5. — Procedeul cyclo-steel.

1. — Reactor ciclon; *2.* — Curentul minereu-pulbere-gaz fierbinte reducător, ciclonat; *3.* — Zona de reducere în strat fluidizat; *4.* — Curentul de combustiune topitoare 1600°C; *5.* — Curent auxiliar de combustie; *6.* — Zona de topire; *7.* — Zgura topită; *8.* — Metalul topit; *9.* — Gaze uzate (de reciclat).

Procedeul în cuptoare rotative are avantajul de a accepta minereuri improprii furnalului și cărbuni de orice fel, cu o viteză de proces mărită, producînd și o zgură valoroasă fie pentru fabricația cimentului, fie pentru extragerea metalelor Mn, Va, Mo, Ti care rămîn concentrate în zgură ; pe de altă parte însă, consumul de combustibil total pentru întreaga gamă de faze este mare (1 000—2 000 kg/t fontă). Posibilitatea de a folosi orice fel de combustibil și de a realiza o desulfurare înaintată face ca acest procedeu simplu și flexibil să fie interesant acolo unde condițiile locale sînt favorabile.

Încercările cu un cuptor rotativ scurt (Sturzelberg) făcute în 1940 la Copșa Mică au dat rezultate interesante *).

*) M. Constantinescu, *Reducerea minereului de fier cu gaz metan* (memoriu prezentat Institutului de energetică), 1951.

— Cuptorul electric cu vatră tratează aceeași încărcătură, însă în strat foarte subțire și staționar, primită de un strat gros de zgură topită și supraîncălzită prin rezistența sa electrică între doi electrozi (efect Joule). La 1 500°C minereul este redus de cărbunele din amestec și pe fața de contact cu zgura topită se topește, iar metalul cade la fund de unde este periodic evacuat. Carburarea este slabă (sub 2%) ceea ce indică o pierdere de fier importantă. Dacă procesul constă într-o fuziune reducătoare (reacție la interfață) ca la afinarea fontei Martin cu minereu, absența fierului puternic carburat (fonta) micșorează rentabilitatea procedeului față de cel de la cuptorul Martin.

— Cuptorul ciclon primește un curent de minereu pulverizat antrenat de o flacără fierbinte tangențială care topește astfel minereul în stare de suspensie ; reducerea se face cu gaz reducător fierbinte, fie în fluidizare prealabilă, fie chiar în curentul de topitură ciclonată [9]. Procesul este o inversiune a decarburării fontei în convertizor : în loc de a sufla un curent de gaz oxidat (aer) într-un mediu de fier topit, ce poate fi denumit supra redus (ca fiind carburat sub formă de fontă), se pulverizează fier oxidat topit (minereu) într-un gaz reducător.

La fundul cuptorului se colectează fluidul cu topitura din care se separă gazul rezultat și se decantează metalul carburat, evacuîndu-le periodic.

Fundamentarea științifică dată de T o n k o n o g h i cu prilejul experimentării pe concentrate cuproase, stabilind ecuația diferențială de mișcare a particulelor ciclonate și ecuația procesului termic cu verificări dimensionale, prezintă o bază importantă pentru dezvoltarea cercetărilor în acest domeniu [10].

Procedeul este foarte interesant și în curs de experimentare în mai multe țări, precum și la noi (Centrul de cercetări metalurgice, 1958).

Dacă se soluționează cu succes dificultățile serioase ce se întîmpină, acest procedeu poate juca un rol important în procesele pneumatice siderurgice.

Într-adevăr, prin topirea minereului pulverizat se mărește la maximum suprafața sa de contact cu gazul reducător, deci concentrația molară a reactanților (K_c), și temperatura foarte înaltă a flacării topitoare mărește constanta de echilibru, accelerează difuzia, mărește viteza de reacție și deci în cele din urmă se obține viteza procesului maximă realizabilă pînă în prezent.

II. EXTRAGEREA FIERULUI ÎN STARE PĂSTOASĂ

Procedeul primitiv al lupei de fier (vatra joasă, cuptor Catalan, Renn) părăsit în secolul trecut, cu grad slab de reducere, pierdere de fier în zgură pînă la 50%, consum excesiv de cărbune și manoperă, și deci neeconomic, prezintă totuși posibilitatea de a trata minereuri foarte silicioase, improprii furnalului, cu cărbuni inferiori.

Această calitate a făcut ca principiul să fie reluat și transpus la mijloacele moderne corectînd inconvenientele inițiale. Noul procedeu astfel

rezultat (Krupp Renn, 1931), a adoptat cuptorul rotativ tubular foarte lung (110 m) ușor înclinat, limitînd procesul pînă la înmuierea fierului redus, fapt ce micșorează mult consumul de combustibil față de procedeul în stare lichidă și devine prin aceasta foarte economic. Fierul redus se acumulează în lupe la capătul de jos unde se petrece un dublu proces, de oxidare superficială și reducere în sînul lupelor înecate într-o zgură semi-fluidă ; aceasta este evacuată ca atare, răcită în apă, sfărîmată, iar fierul separat magnetic este trimis ca materie primă la fabricarea fontei sau oțelului. O uzină modernă cu patru cuptoare tratînd 4 200 tone/zi minereu va intra în producție la Essen-Borbeck în 1959.

III. EXTRAGEREA FIERULUI ÎN STARE SOLIDĂ

Procedeul de extragere a fierului în stare solidă restrînge procesul metalurgic la minimum, adică la esențial : la reducerea minereului.

Procesul se desfășoară la temperaturi moderate, mult mai mici decît în furnal, circa 1 000°C, din care cauză viteza de reacție, viteza procesului și în consecință productivitatea instalației prezintă valori mici. Se evită temperaturile mai mari care înmoaie minereul, îl aglutinează și frînează reacția de reducere.

Ca avantaj unic este faptul că aceste temperaturi moderate nu permit reducerea decît a oxizilor de fier ; ceilalți oxizi, de fosfor, de mangan, de siliciu etc., avînd tensiuni de disociere mai mici, rămîn intacți în gangă și pot fi eliminați prin separare.

În particula de minereu astfel redus, spațiul ocupat de oxidul de fier, va prezenta goluri lăsate de oxigenul scos, și aspectul spongios al produsului a făcut să i se dea numele de burete fieros.

Reducătorul este carbonul (prin CO format ca amorsă cu puținul oxigen liber din amestecul minereu-cărbune) și hidrogenul, eventual combinație între ei (hidrocarburi).

Reducătorul poate fi încorporat chiar în șarjă (cărbune, cocs) sau preparat la exterior și trimis sub formă de gaze în șarjă (CO, H_2).

Procedeele noi, în care extragerea fierului se face în stare solidă, se clasifică după natura reducătorului și după forma în care el este folosit : cărbune solid, și gaze.

1. Reducător cărbune

Procesul de reducere are loc în cuptoare tunel (Höganäs 1911, fig. 6) rotative lungi (Republican National 1957 și Elektrokemisk 1956) și rotative scurte (Kalling 1928, fig. 7, Edwin 1937, fig. 8).

Temperatura procesului este realizată prin flacără la cuptoarele lungi, prin rezistența electrică a amestecului minereu-cărbuni la cuptoarele scurte, sau printr-o dublă reacție termo-compensatoare sub presiune în cuptorul autoclavă (Edwin) : reducerea endotermică a minereului cu cărbune, simultană cu carbonatarea exotermică a varului ars cu bioxidul de carbon degajat de arderea unui supliment de cărbune cu oxigen introdus la o presiune de 25 atm (procedeul s-a oprit în fază pilot) [11].

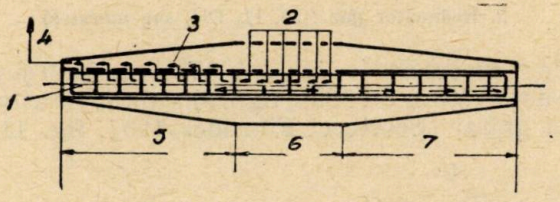


Fig. 6. — Procedeul Höganäs.

1. — Conveiorul cu recipienți; *2.* — Arzătoarele pentru încălzire; *3.* — Gazele de ardere; *4.* — Coș; *5.* — Zona de preîncălzire; *6.* — Zona de încălzire; *7.* — Zona de răcire.

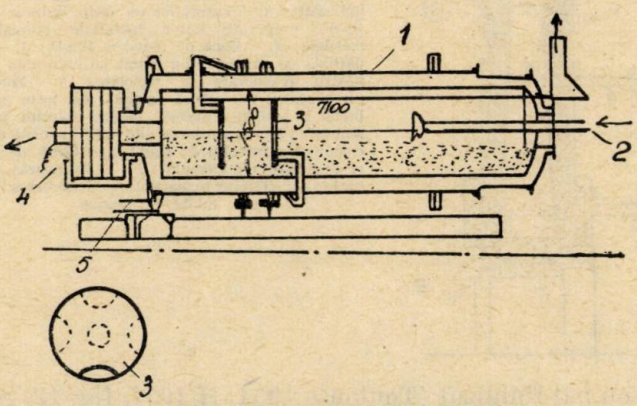


Fig. 7. — Procedeul Kalling Avesta.

1. — Cuptorul rotativ; *2.* — Introducerea minereului; *3.* — Disc electrod; *4.* — Evacuarea buretelui de fier; *5.* — Mecanismul de rotire a cuptorului.

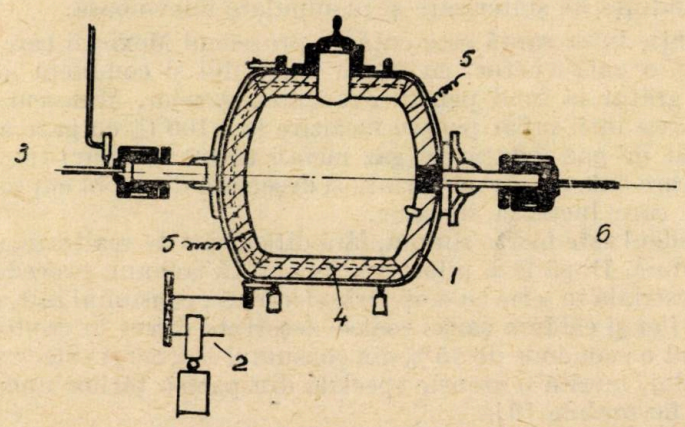


Fig. 8. — Procedeul Edwin.

1. — Autoclava; *2.* — Mecanismul de rotație; *3.* — Introducerea oxigenului; *4.* — Rețea de canale pentru distribuirea oxigenului în autoclavă; *5.* — Termoelemente: *6.* — Priza de gaze.

2. Reducător gaz (CO, H_2 CH_4 sau amestec)

Procesul de reducere are loc în cuvă (Wiberg, fig. 9 și variante, 1918—1949), oală de reacție (Mexican 1953, fig. 10), cuptor rotativ lung (Scortecci 1952), pe bandă grătar (Scortecci Finisider 1957, fig. 11, Ontario 1952)

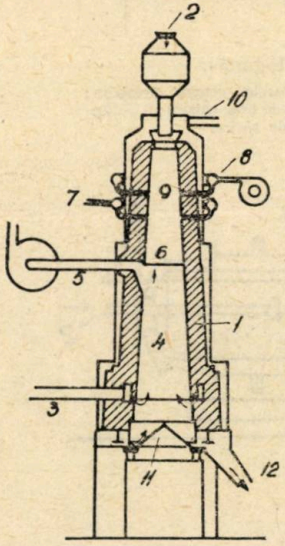


Fig. 9. — Procedeul Wiberg.

1. — Cuva; *2.* — Alimentarea cu minereu-bulgări îmbogățit; *3.* — Insuflarea cu gaze reducătoare, la 1000°C preparate într-o instalație specială cu reciclare; *4.* — Zona de reducere finală; *5.* — Priză parțială de gaze care au lucrat la reducerea totală pentru regenerare și reciclare; *6.* — Zonă de prereducere; *7.* — Priză parțială de gaze care au lucrat la ambele reduceri, pentru folosire la alte scopuri; *8.* — Insuflarea de aer pentru arderea completă a restului de gaze; *9.* — Zonă de prăjire și de uscare a minereului; *10.* — Evacuarea gazelor uzate; *11.* — Grătar turnant; *12.* — Evacuarea buretelui de fier produs.

sau în reactor cu pat fluidizat (Toulouse 1954, H 1957, fig. 12, Stelling 1956, fig. 13, Academia R.P.R. — C.C.M. 1958).

Gazul uzat poate fi reciclat după regenerare (ceea ce necesită instalații costisitoare și consum de energie important), iar buretele feros rezultat prezintă tendințe de sinterizare și manipulare anevoioasă.

O soluție interesantă este dată de procedeul Mexican care a adoptat ca recipient o oală-reactor, cu capac amovibil și conductă de intrare a gazelor, și grătar la fund pentru evacuarea gazelor. Minereul îmbogățit, în bulgări, este întîi suflat pentru încălzire la 1 100°C, cu gaze arse, și apoi cu un curent de gaz reducător (gaz metan tratat cu abur) tot la 1 100°C. După reducere oala este transportată și deșertată direct în cuptorul electric de oțel cu care lucrează în serie.

Procedeul este foarte simplu, fără dificultăți de realizare, și în același timp economic. După faza pilot experimentată trei ani, procedeul a intrat în faza industrială în serie cu o oțelărie electrică ; consumul mic, de 700mm³ de metan/t fier și căldura șarjei reduse deșertate direct în cuptorul electric reprezentînd o economie de 15% din consumul de energie electrică la fabricarea oțelului, merită o atenție specială din partea țărilor unde condițiile locale sînt favorabile [9].

De asemenea și pocedeul conceput de profesorul Antonio Scortecci [11] soluționează inconvenientele menționate mai sus, adoptînd o separare a reducerii minereului prealabil peletizat, în două faze în serie : prereducerea

pe bandă grătar, și reducerea finală în cuvă (eventual în cuptor rotativ sau în cuptor celule). Gazul reducător se reciclează și poate fi preparat și într-un gazogen cu cărbuni, metan sau gaz de cocsărie și injecții de oxigen, după condițiile locale; gazul parcurge cuva de jos în sus în contracurent de minereu, fiind apoi tirmis la regenerare, cu excepția unui prisos care prereduce minereul de pe ultima jumătate de bandă și arde cu aer pentru prăjirea și preîncălzirea minereului de pe prima jumătate de bandă. Instalația este în curs de construcție (fig. 11).

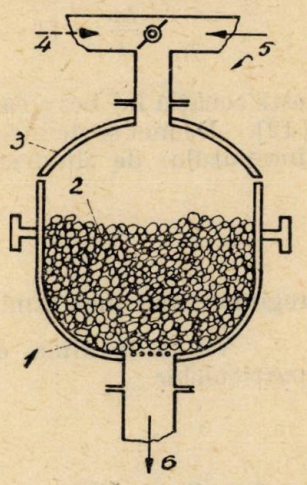


Fig. 10. — Procedeul mexican.
1. — Oala de reducere cu grătar; *2.* — Minereu bulgări la 1100°C; *3.* — Capac amovibil; *4.* — Gaz de preîncălzire; *5.* — Gaz de reducere 1100°C; *6.* — Gaz uzat.

Reactorul cu pat fluidizat ce se experimentează în prezent cu mare interes în importantele instituții de cercetări metalurgice, din lume, este o transpunere din tehnica folosită la cracajul catalitic al hidrocarburilor grele, apoi extinsă la prăjirea și calcinarea minereurilor (sulfuri, respectiv carbonați), la gazeificarea cărbunilor, la operații de uscare, epurare, recuperare de căldură și transport pneumatic.

Principiul este de a pune în suspensie fără antrenare un pat de înălțimea I, de particule de material solid, printr-un curent de fluid ascendent de masă m_f și viscozitate η.

Particulele au diametrul mediu d, o masă m_s, cu un coeficient de formă φ (egal cu 1 pentru sfere și cu 0,7 pentru granulele de minereu de fier), lăsînd liberă pentru trecerea

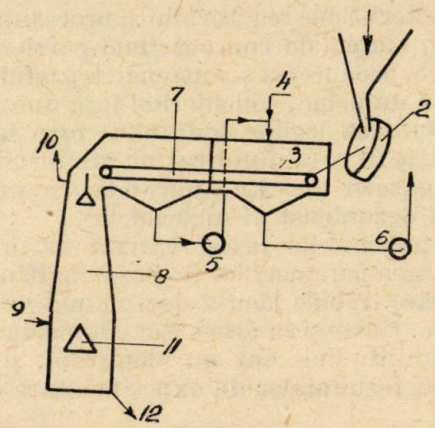


Fig. 11. — Procedeul Finsider-Scortecci.
1. — Alimentarea cu minereu pulbere; *2.* — Peletizarea; *3.* — Bandă grătar pentru preîncălzirea peletelor; *4.* — Aer de combustie pentru arderea completă a gazului; *5.* — Gaz uzat de la prereducere; *6.* — Gazele arse evacuate la coș; *7.* — Bandă grătar pentru prereducerea minereului peletizat; *8.* — Cuvă de reducere; *9.* — Insuflarea gazelor fierbinți de reducere, reciclare; *10.* — Evacuarea unei părți de gaze uzate pentru regenerare și reciclare; *11.* — Grătar de evacuarea buretelui de fier; *12.* — Evacuarea buretelui de fier.

fluidului numai o fracțiune ε din secțiunea A a recipientului. Curentul de fluid are o viteză de vid (în absența particulelor) V_0.

Pierderea sa de sarcină $\frac{\Delta p}{I}$ este echivalentă cu greutatea particulelor și fluidului situate în unitatea de secțiune a recipientului

$$\frac{\Delta p}{I} = (1 - \varepsilon)(m_s - m_f) g = 200 \frac{\eta V_0}{(\varphi d)^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} .$$

este ecuația lui Leva care prezintă o ameliorare față de ecuația lui Kozeny [12]. De aici se deduce viteza minimă de fluidizare (V_{0m} corespunzătoare începutului de fluidizare)

$$V_{0m} = \frac{(\varphi d)^2 g (m_s - m_f) \varepsilon^3}{200 (1 - \varepsilon) \eta}$$

regimul fiind încă laminar (numărul Reynolds $\mathcal{R}e = \frac{V_0 d m_f}{\eta} \leqslant 10$).

Viteza maximă de fluidizare este aceea care produce antrenarea particulelor

$$V^2 = 3gd \frac{m_s - m_f}{m_f} ,$$

pentru $\mathcal{R}e > 500$.

Între aceste două viteze-limită proporționale cu anumărul lui Reynolds, patul va fi fluidizat, și dacă se amenajează un orificiu de evacuare la nivelul de creștere maximă a stratului, pulberea se devarsă pe măsură ce este alimentat pe la fund, dînd astfel procesului un caracter continuu, fapt foarte important și valoros.

Observăm că formulele acestea permit numai cunoașterea ordinului de mărime a vitezei minime și maxime de fluidizare și nu determinarea lor precisă.

Viteza fluidului influențează caracteristicile reactorului și procesului : capacitatea de tratament a reactorului, timpul de contact fluid-particule, schimburile chimice, schimburile termice, producerea și antrenarea prafului.

Patul fluidizat este comparabil cu un lichid, considerînd însă ansamblul dualității fluid-particule. Transpunerea legilor hidraulice este însă numai orientativă ; fenomenul de agitație în patul fluidizat nu are înrudiri cu fierberea unui lichid, iar cinetica gazelor nu este aplicabilă deoarece mișcarea particulelor nu are caracterul dezordonat al moleculelor.

Ceva mai mult, caracteristicile particulelor înseși variază datorită reacțiilor chimice care au loc. Determinarea parametrilor de bază, înălțimea stratului, presiunea și viteza de fluidizare trebuie făcută deci numai experimental plecînd de la valorile teoretice. Chiar și în acest caz comportarea diferitelor materiale poate prezenta similitudine, dar nu identitate, și în consecință interpretarea și extrapolarea rezultatelor de experimentare cer precauții și verificări.

Reacția de reducere a pulberii în stare fluidizată este considerabil activată prin micșorarea constantei de presiune, prin mărirea vitezei de difuzie și în consecință, prin mărirea vitezei procesului.

Factorul temperatură însă, care majorează așa de mult atît viteza de difuzie cît și viteza de reacție, pune aici problema sinterizării fierului redus ce apare pe la 570°C și poate frîna procesul pînă la blocare. Aceasta a făcut pe cercetători să caute o soluție, fie menținînd procesul sub această temperatură (procedeul *H*) și pentru a compensa lipsa aportului temperaturii se utilizează hidrogen sub presiune, fie sărind peste faza de Fe redus la Fe_3C care împreună cu FeO într-un recipient metalurgic separat să dea fierul metalic urmărit (Procedeul Stelling).

Procedeul *H*, după experimentări timp de 14 ani, a reușit să realizeze o instalație de demonstrație (1957 la Trenton USA) în care se încarcă pneumatic sub 34 atm o șarjă de 5 t minereu pulbere preîncălzit la 480°C, într-o cuvă de reacție unde se suflă hidrogen la 540°C și 27 atm cu o viteză mai mare decît aceea de fluidizare ; particulele de minereu antrenate de curentul de hidrogen sînt reținute de dispozitive de calmare și după circa 4 ore produsul *fierul H* este evacuat la aglomerare pentru folosire în șarjele la oțelăriile Martin și electrice (20...32%). Hidrogenul se obține prin oxidarea parțială a metanului cu oxigen industrial și după reacție este reciclat [13] (fig. 12).

Procedeul Stelling urmărind să evite inconvenientele procedeului *H* (reacție la presiuni mari, fierul redus în pulbere piroforică, proces discontinuu, pe șarje) a separat procesul în trei faze fluidizate, în serie : preîncălzire și prăjire la 900°C, prereducere la stadiu de FeO la 750°C și reducerea finală împinsă la formarea parțială (50%) de Fe_3C la 600°C, cu gaz

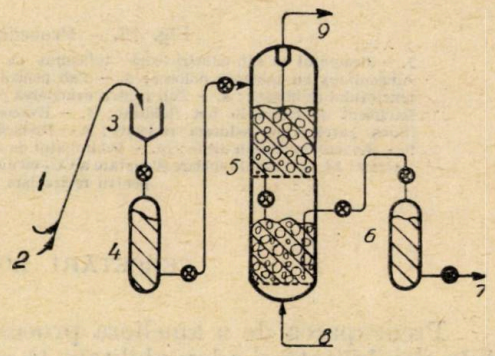


Fig. 12. — Procedeul *H*.

1. — Minereu pulbere, preîncălzit la 480°C; *2.* — Gaz inert sub presiune, pentru ridicarea pneumatică a pulberii de minereu în fază densă, în pîlnia *3* a recipientului de încărcare *4*; *5.* — Cuvă de reacție cu șarje etajate; *6.* — Recipientul de descărcare a șarjelor reduse în reactor; *7.* — Evacuarea fierului H obținut, spre aglomerare; *8.* — Admisia de Hidrogen la 550°C și 28 atm; *9.* — Evacuarea gazului uzat, la 480°C spre reciclare.

de gazogen tip Wiberg ($2CO+H_2$); procesul are loc la presiunea atmosferică, la viteze sub 1 m/s și produsul nu se sinterizează [14] (fig. 13).

În U.R.S.S. academicianul A. Baikov a promovat ideea acestei reduceri directe a minereului de fier cu ajutorul gazului metan, din 1933, și ulterior K. Lavrovski, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S., pornind de la producerea hidrogenului prin cracajul gazului metan în prezența fierului redus din minereu, a dezvoltat în cadrul Institutului de petrol al Academiei procedeul de reducere a minereului de fier cu metan în strat fluidizat.

Succesul încercărilor sale, confirmat în fază de laborator și fază de pilot, au condus recent la introducerea noului procedeu în industrie, obți-

nînd fier spongios, cu un grad de reducere depășind 90% și un consum de metan de 0,5 nm^3/kg fier ; calcule preliminare arată o investiție pentru instalațiile respective la un preț de 50% față de cel uzual pentru procedeul clasic cu furnal de aceeași capacitate [15].

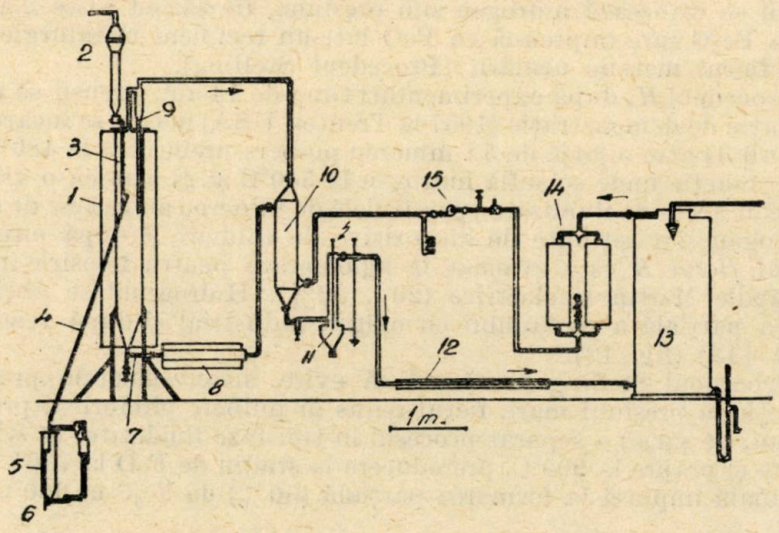


Fig. 13. — Procedeul Stelling.

1. — Reactorul cu tub cilindric-conic înfășurat cu rezistențe electrice pentru încălzire ; *2.* — Alimentarea cu minereu pulbere ; *3.* — Tub pentru introducerea minereului pulbere în tubul reactorului fluidizant ; *4.* — Tub pentru evacuarea pulberei de fier redus în pat fluidizat ; *5.* — Recipient de răcire în pat fluidizat ; *6.* — Evacuarea pulberei de fier răcite ; *7.* — Insuflarea gazelor de reducere reciclate ; *8.* — Preîncălzitor electric pentru gazele de reducere ; *9.* — Evacuarea gazelor uzate ; *10.* — Schimbător de căldură ; *11.* — Desprăfuitor electric ; *12.* — Răcitor ; *13.* — Turn de spălare și captare a CO_2 cu duș ; *14.* — Turn de uscare ; *15.* — Exhaustor pentru recirculare a gazelor.

CERCETĂRI ROMÎNEȘTI

Preocuparea de a ameliora procesul de reducere în furnalul clasic și a-i da flexibilitate și adaptabilitate la condițiile locale, au avut-o și cercetătorii noștri chiar din primele momente cînd s-a lansat ideea reînnoirii tehnicii de bază în metalurgie.

Abundența petrolului în subsolul nostru și încercările ruseşti părăsite în 1914, de a injecta petrol într-un furnal cu mers rece, la nivelul gurilor de vînt, au determinat pe D. P e r i e ț e a n u în 1923 să întreprindă o serie de încercări similare într-un furnal mic (50 m^3) cu mangal la Uzinele Covăjdia [16], arătînd posibilitatea de a folosi anumite proporții de păcură în furnal înlocuind pînă la 12% din mangal ; procedeul constă în a trimite în furnal, la nivelul gurilor de vînt, flacăra fierbinte a păcurii cu aer cald, astfel ca să ajute termica procesului și să rezolve dificultățile provenite djn absorbția de calorii a disocierii endotermice a păcurii în creuzetul

furnalului. Fenomenul a fost confirmat după 30 ani și de cercetători francezi.

Ideea a fost reluată în 1954 de Institutul de cercetări metalurgice al Ministerului Metalurgiei, cu o primă serie de încercări pe un furnal mic, (200 m^3) de la Combinatul siderurgic „Gh. Gheorghiu-Dej" Hunedoara, injectînd 450 kg/h păcură prin gurile de vînt. Experiența a fost continuată în 1957, cu cinci încercări de maximum 12 ore injectînd 400 kg/h păcură la un furnal similar, însă de data aceasta în tuburile de legătură a aerului cald cu gurile de vînt ; păcura arde complet cu aerul cald în tuburi și amestecul rezultat de CO_2 și H_2O intrînd în creuzet se descompune în contact cu cocsul incandescent, în gaze reducătoare CO și H_2 putînd astfel înlocui pînă la 200 kg cocs cu 100 kg păcură pe tona de fontă.

S-ar părea însă, după cum reiese și din încercările făcute în Franța în 1953—1954 cu injecții de petrol la 1,2 m deasupra gurilor de vînt (între zona de combustiune și zona de fuziune) că operațiunea poate deveni interesantă dacă se adoptă și o preparație a încărcăturii și un adaos de oxigen în vîntul suflat.

Experiențele romînești în această direcție vor fi continuate pe durate mai lungi pentru a obține elementele necesare adoptării soluției de înlocuire parțială a cocsului deficitar cu păcura sau cu gazul metan care abundă în subsolul nostru și a fost recent experimentat cu succes în U.R.S.S. [23].

Gazul metan a făcut însă și obiectul altor serii de încercări, nu în scopul de a fi folosit direct în procedeul clasic, ca simplu substituit parțial al cocsului în furnal, ci în scopul de a găsi procedee noi fondate pe acest gaz, care să constituie un salt calitativ în folosirea metanului ca agent chimic și nu doar ca simplu agent termic.

Încercările lui W i b e r g, de a reduce în stare solidă minereul de fier cu un amestec de gaze ($2CO + H_2$) au sugerat lui P. D u m i t r a ș c u în 1929 să utilizeze ca reducător gazul metan din Transilvania [18].

Experiențele făcute în acest scop, în cadrul Uzinelor de fier Reșița, au urmărit reducerea atît în fază solidă cît și în fază lichidă. La experiențele de laborator în fază solidă s-a trecut curentul de CH_4 peste oxidul feric încălzit electric la 850°C la o viteză care să evite disocierea spontană a metanului catalizat de prezența fierului ; rezultatele obținute au arătat că se produce o disociere parțială a metanului (40%), și că reducerea a fost făcută de hidrogen în proporție de 40% și de carbon 60%.

Gradul de reducere maxim realizat a fost de 93,55% cu un consum de gaz metan de 2,15 nm^3/kg Fe redus, gazul de reacție produs fiind de 2,85 nm^3/kg Fe redus și cu o valoare calorifică recuperabilă de 4 746 kcal/nm^3.

La experiențele de reducere în fază lichidă s-a trecut curentul de metan peste oxidul feric topit într-un creuzet cu flacără și s-a obținut o fontă ledeburitică.

Experiențe similare de laborator în fază solidă au fost făcute un an mai tîrziu de D. B r i s c a n la Școala politehnică de la Aachen cu profesorii săi O. M e y e r și W. E i l e n d e r [19], variind viteza de trecere a gazului metan, temperatura și durata operației ; în concluzie se arată

că procedeul are sorți de succes, recomandînd un cuptor tubular rotativ cu încălzire interioară sau cu arderea parțială a metanului.

De asemenea, experiențele de laborator au fost reluate mai tîrziu de C. Cîndea și Kühn la Școala politehnică din Timișoara, tratînd în nacelă de porțelan 1 g minereu la temperaturi între 400 și 1 000°C cu un curent de gaz metan la viteze de 0,5 la 4 l/h și urmărind procesul de reducere cu analize cantitative; constatînd precipitări importante de carbon, ei recomandă o disociere prealabilă a metanului [20].

Din aceste prime experiențe a reieșit că reducerea cu gaz metan este posibilă și că problema dificilă este încălzirea reactanților la temperatura de reducere.

Experiențele au fost transferate în cadrul societății de gaz metan, unde la scară de laborator D. Briscan a arătat în 1935, că cu gazele de combustie parțială a metanului (1 volum CH_4 + 2,5 volume aer) se obține un burete de fier fără precipitări de funingine; în continuare, în 1940 la Mediaș, M. Constantinescu și G. Vulpescu folosind gaze de disociere de la fabricarea negrului de fum (1 volum CH_4 + 3,7 vol. aer) obținînd un amestec de CO + H_2, proporție inversă față de soluția Wiberg, amestec dublat cu azotul din aerul de combustie de la fabricația negrului de fum, într-o cuvă de secțiune dreptunghiulară (4,8 × 2,2 × 1 m) prevăzută cu o mufă încălzită cu flacără în spațiul inelar, au obținut aceleași rezultate favorabile [21] și recomandă instalația din procedeul Norskstaal-Edwin.

M. Constantinescu restudiind problema în cadrul Institutului de energetică al Academiei R.P.R. în 1950, propune prepararea gazului reducător din metan, în trei variante : disocierea cu CO_2 din gazele reciclate, disocierea cu aer prîncălzit (combustiune parțială) și disocierea cu aer îmbogățit cu oxigen ; ca agregat de reacție, pentru a da un caracter de continuitate, recomandă 6 cuve dispuse circular lucrînd în serie : încărcare (evacuare), preîncălzire, reducere preliminară, reducere finală, răcire [22].

Ulterior el părăsește ideea celor 6 cuve, revenind la cuva unică gen Wiberg și în memoriile prezentate în 1952, stabilește bazele teoretice și experimentale ale proiectului pentru fiecare din cele trei variante de preparare a gazului reducător.

Dispariția prematură a lui M. Constantinescu, în 1954, a întrerupt aceste lucrări.

Recent Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a reluat problema, și autorii lucrării de față au angajat cercetările de reducere a minereului de fier cu gaz metan în continuarea experimentărilor anterioare, ale căror rezultate au fost folosite ca orientări utile pentru confirmarea, respectiv infirmarea căilor de cercetare ce se prezentau.

Astfel, M. Ispas în studiul despre reductibilitatea anumitor minereuri în stare solidă cu ajutorul metanului, folosind ca etalon minereul romînesc *siderita prăjită de Ghelar* a arătat că și la temperatura optimă de reducere, randamentul procesului scade pînă la valori lipsite de interes economic dacă minereul nu este supus unei prealabile preparări

de mărunțire, îmbogățire și aducere la o formă chimică mai ușor reductibilă [23].

Ținînd seama și de acestea, în cercetările noastre în curs continuăm să folosim metanul direct în recipientul de reducere, axîndu-ne însă pe principiul procesului continuu ce considerăm ca obligator pentru tehnica de viitor ; de aici rezultă ca temă esențială de rezolvat aportul de căldură necesară procesului, știind că reducerea cu metan este puternic endotermică : pentru a obține un mol Fe (dintr-o jumătate de mol de Fe_2O_3) se consumă : 0,375 mol CH_4 cu absorbție de 26 kcal,

față de . . . 1,5 „ H_2 „ „ 11 „ „
și de . . . . . 1,5 „ CO „ degajare 4 „ „

Dificultățile ce decurg ne-au făcut să studiem posibilitățile de soluționare sugerate de procedeele noi prezentate mai sus și care sînt următoarele :

1. Încălzirea prealabilă a reactanților, separat, la temperaturi care să compenseze căldura absorbită de reacție : preîncălzirea minereului în prealabil și tratarea lui cu gazul reducător rezultat din preîncălzirea metanului la 1 000°C (cracaj sec, H_2 și C care se precipită pe parcurs, sau cracaj umed, H_2 și CO) într-un sistem de două camere de regenerare alternante (una pe încălzire cu flacără de metan, cealaltă pe cracaj) pentru a obține continuitatea procesului ca la cuptorul Martin.

2. Arderea peste minereu în recipientul de reacție, a unei părți din metanul folosit în exces, pentru a aduce și căldura fizică necesară procesului, și gazul reducător.

Realizarea independentă a acestor procedee este greoaie, dar combinarea lor poate prezenta o soluție practică de instalație complexă care să asigure un proces continuu. Totuși, această soluție nu ar beneficia de ultimile realizări științifice, și în cadrul condițiilor tematice precizate aici, ea ar face apel la elemente din tehnica clasică : cuptor rotativ lung, ușor înclinat, deplasînd minereul în contracurentul gazului reducător fierbinte, al cărui exces este ars pe parcurs pentru preîncălzirea minereului ; în același timp fierul redus ce se fritează este greu de manipulat.

Așa fiind, am considerat că trebuie să urmărim ca toți parametrii procesului (constante, temperaturi, viteze) menționați la începutul expunerii de față, să concure într-o soluție optimă pentru condițiile noastre locale.

În consecință, pentru a realiza o constantă de echilibru de presiune constantă K_p cît mai mică, am subțiat stratul de minereu pînă la forma unei cețe de pulbere în suspensie.

Pentru a realiza o viteză maximă procesului, am mărit suprafața de contact micșorînd raza particulelor la dimensiunea particulelor de pulbere și am mărit variabila numărătorului T temperatura de reacție la maximum necesar, adică la temperatura de topire.

În același timp, mărind și energia de activare obținem o viteză de reacție sporită, care, împreună cu viteza de difuzie, majorează în cele din urmă viteza procesului, reacția devenind astfel aproape instantanee [24].

Aceasta ne-a condus la procedeul de ciclonare topitoare ce am căutat să realizăm într-un reactor ușor tronconic, cu axul vertical, în care am lansat tangențial o flacără fierbinte de metan care se înfășoară coborînd în formă de ciclon ; ciclonul antrenează un curent fluid de pulbere de minereu în suspensie pe care o topește, pentru ca la partea inferioară a reactorului să fie atacată de un curent de gaz metan reducător. Produsul este colectat de un recipient în care reactorul se deschide, și care întoarce întregul curent în sus lărgindu-l în pierdere de viteză și deci obligîndu-l să depună topitura la fundul colectorului, metal și zgură ; gazele purtătoare sînt evacuate la partea superioară unde li-se recuperează căldura pentru precîncălzirea reactanților.

Procedeul realizat are astfel un caracter continuu, și auto-suficient, procesul este la presiunea atmosferică, se folosește direct gazul metan, produsul (zgură și metal) se obține în stare lichidă (deci lesne de evacuat și manipulat) ; instalația propriu-zisă nu necesită utilaje speciale costisitoare.

Experiențele în curs urmăresc stabilirea parametrilor funcționali : granulație, compoziție, viteze, temperaturi, dimensiuni, debite și consumuri specifice.

Primită la redacție la data de 4 decembrie 1958

BIBLIOGRAFIE

1. Д. С. Кашченко, *О конструкциях доменной печи объемом 2000 м*^{3}. Стали, *10*, 872 (1956).
2. Tr. Negrescu, *Fundamentele de ordin structural și termodinamic ale reacțiilor zgurilor metalurgice*. Studii și cercetări de metalurgie *2*, 161—202 (1958).
3. O. Kubaschevski-Evans, *Metallurgical Thermochemistry*. London, 1956, 5.
4. S. T. Rostovtev, *Teoria proceselor metalurgice*. Ed. tehnică, București, 1951, 96—101.
5. R. Durrer, *Réduction des Minerais de fer*. Dunod, Paris, 1957, 15—135.
6. *** *Mărirea presiunii la gura furnalului* (Progrès réalisés en 1955 dans la Sidérurgie). Nations Unies. Commission économique pour l'Europe. Genève, fév. 1956 (Delegația U.R.S.S.).
7. D. Perieteanu, *Înlocuirea parțială a cocsului în cuptoarele înalte*. Bul. Școlii politehnice, București, 159—179 (1923).
8. Pohvisnev, *New methodes used in ironmaking* (USSR). Comptes rendus, Journées internationales de Sidérurgie—Belgique-Luxembourg, 332—334 (1958).
9. P. E. Cavanagh, *Direct reduction process for iron ore*. Comptes rendus, Journées internationales de Sidérurgie — Belgique, 214 — 223 (1958).
10. Тонконогий и сотрудники, *Циклонный пирометаллургический процесс*. Цветные металлы, *1*, 30—41 (1957).
11. Antonio Scortecci, *Reduction directe des minerais de fer*. Comptes rendus, Journées internationales de Sidérurgie—Luxemburg, 224—255 (1958).
12. P. Reboux, *Phénomènes de fluidisation*. Association Française de Fluidisation, 47 (1954).
13. A. M. Squires-Johnson, *H-iron process*. Journal of Metals, Aprilie, 586—590 (1957).
14. O. Stelling și alții, *Metod för direkt reduktion av Jarnmalmass ling*. Jernkontorets. Annaler, mai, 237—260 (1957).
15. В. Поспелов, *Бездоменная металлургия*. Промышленно-экономическая газета, II (1957).
16. D. Perieteanu, *Utilisation du mazout dans les hauts fourneaux*. Revue de Métallurgie, Paris, *21*, 624—627 (1954).

17. И. А. ШАПОВАЛОВ, *О вдувании восстановительных газов в горн доменной печи.* Сталь, *5*, 385 (1958).
18. P. DUMITRAȘCU, *Acțiunea gazului natural metan din Transilvania asupra sesquioxidului de fier.* Memorii. Uzinele de fier și domeniile din Reșița (1929). 1—9; Comptes rendus, Journées internationales de sidérurgie—Belgique, 250—259 (1958).
19. O. MEYER, EILENDER W., D. BRISCAN, *Die Reduktion von Magnetit und Limonit mit Methan.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, februarie, 357—360 (1931).
20. C. CÎNDEA, I. KÜHN, *Reduktion von Eisenerzen mit Naturgas.* Bul. Soc. de chimie din Romînia A. An., **16**, 47—60 (1934).
21. M. CONSTANTINESCU, G. VULPESCU, *Gazul metan și problema buretelui de fier.* Metalurgia, AGIR, *2* (1948).
22. M. CONSTANTINESCU, *Utilizarea gazului metan la producerea buretelui de fier.* Acad. R.P.R., Sesiunea generală științifică, 1—17, iunie 1950.
23. M. ISPAS, *Studiul reductibilității minereului de fier de Palazu Mare în atmosferă de gaz metan.* Studii și cercetări de metalurgie, *3*, 307—18 (1958).
24. С. Т. РОСТОВЦЕВ, *Теория металлургических процессов*, Машгиз (1956), 416.

ȘEDINȚA TRIMESTRIALĂ DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE A CENTRULUI DE CERCETĂRI METALURGICE AL ACADEMIEI R.P.R.

La 25 aprilie a.c. a avut loc ședința trimestrială de comunicări științifice, prima din acest an, organizată de Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

În cuvîntul de deschidere, tov. acad. prof. Traian Negrescu, directorul centrului, a arătat că scopul acestei ședințe, precum și a celor următoare ce vor fi organizate în mod periodic, este acela de a pune — și pe această cale — la dispoziția cercurilor tehnico-științifice și a industriei rezultatele cercetărilor executate în cadrul centrului.

În cadrul ședinței, la care au participat cercetători ai institutelor tehnice ale Academiei, oameni de știință, precum și numeroși invitați din întreprinderile și instituțiile din Capitală, au fost prezentate un număr de șase comunicări.

Prima comunicare a fost aceea a prof. O. Bolgiu intitulată *Asupra unei noi metode de cercetare a materiei metalice și nemetalice.*

În cadrul comunicării a fost prezentată o nouă metodă de cercetare a materialelor avînd la bază descoperirea unor noi proprietăți electrice ale materiei.

Metoda constă în legarea probei de studiat, la extremitățile sale, cu două fire metalice în circuit cu un galvanometru foarte sensibil. La încălzire s-a constatat că galvanometrul pune în evidență o forță electromotoare care variază cu temperatura, prezentînd o serie de bucle caracteristice pentru punctele de transformare cunoscute precum și alte bucle care după părerea autorului ar corespunde altor transformări intime ale materiei care n-au fost identificate pînă în prezent cu metodele cunoscute.

Se remarcă faptul că fenomenul apare atît la materialele metalice cît și la cele nemetalice, în stare solidă, lichidă și de vapori.

Curbele trasate pe baza rezultatelor pun în evidență existența unor anomalii atît pentru starea lichidă cît și pentru starea de vapori, ceea ce denotă existența unor modificări structurale în aceste stări.

Fenomene similare au loc și la excitații de altă natură decît cea termică.

Discuțiile care au avut loc în continuare au scos în evidență interesul deosebit stîrnit de această comunicare, metoda prezentată creînd noi posibilități de cercetare în diferite domenii, fiind în același timp printre puținele metode care pot aduce lămuriri asupra stării lichide și transformărilor care ar putea avea loc în această stare.

În continuare a fost prezentată comunicarea *Descompunerea izotermă a austenitei în oțelul Arc 3*, de B. Rotenstein și N. Drăgan. Folosind o metodă termomagne-

tică s-a cercetat transformarea izotermă a austenitei la temperaturi subcritice, pînă la 250°C, în oțelul Arc 3, produs în R.P.R. Datele obținute au permis trasarea diagramei descompunerii izoterme a austenitei în oțelul cercetat. De asemenea, analiza rezultatelor experimentale a dus la concluzia că în intervalul bainitic se disting două zone de transformare, care se deosebesc atît prin caracterul constituenților formați, cît și prin energia de activare a difuziunii carbonului în aceste zone.

Așa cum a arătat la discuții tov. acad. prof. Tr. Negrescu, importanța acestei lucrări constă în aceea că a dus la stabilirea primei curbe de transformare izotermă trasată în țara noastră pentru un oțel produs în R.P.R.

De altfel, ținînd seama de faptul că aceste curbe stau la baza tratamentelor termice ce se fac asupra oțelurilor, lucrarea prezentată constituie un prim pas în cadrul inițiativei C.C.M.-ului de a alcătui un atlas de curbe de transformări izoterme ale oțelurilor românești.

Cea de-a treia comunicare prezentată a fost *Contribuții la studiul laminării bimetalelor* de R. Fischgold și I. Drăgan. În cadrul acestei lucrări, pornindu-se de la ipoteza deformării neuniforme care se transmite în straturile metalice componente ale unei bare bimetalice supuse laminării, s-au trasat pe baza experimentărilor făcute trei tipuri de curbe care precizează felul în care variază principalii coeficienți ai deformării suferite de o bară prin laminare. De asemenea s-a ajuns la deducerea unei constante a reducerilor și lățirilor parțiale pentru o anumită valoare > 1, a raportului grosimilor straturilor. Concluziile trase permit lămurirea unor probleme legate de condițiile optime necesare în laminare, în vederea favorizării plăcării ulterioare a bimetalelor.

În cadrul discuțiilor ce au avut loc pe marginea acestei comunicări s-a precizat necesitatea continuării și dezvoltării studiilor începute în cadrul C.C.M. în direcția laminării bimetalelor, precum și necesitatea — dat fiind complexitatea problemei — cercetării fenomenelor care se produc în timpul laminării, și din punctul de vedere al metalurgiei fizice.

Comunicarea următoare *Contribuții la studiul compușilor intermetalici cu proprietăți semiconductoare, de tipul* $A^{II}B^{IV}$, de T. Dulămiță, D. Drimer și E. Fokt, a fost prezentată de D. Drimer. Lucrarea a urmărit punerea în evidență a unei tranziții treptate a proprietăților semiconductoare a unor compuși intermetalici, în funcție de numărul de ordine din tabloul periodic al unuia din componenți. Astfel s-au studiat comparativ, din punct de vedere al semiconductibilității, compușii Mg cu elementele grupei a IV-a și anume cu ultimii doi din seria de tip $A^{II}B^{IV}$: Mg_2Sn și Mg_2Pb. Din materialul experimental a rezultat că în timp ce Mg_2Sn are proprietăți semiconductoare, compusul Mg_2Pb are un caracter metalic. Se explică această tranziție prin natura legăturii chimice determinată în ultimă analiză de electronii stratului periferic. În generalizarea acestei ipoteze se pot prevedea proprietăți semiconductoare ale unor compuși intermetalici binari și mai complecși, încă nestudiați.

În continuare a fost prezentată comunicarea intitulată *Contribuții la studiul caracteristicilor semiconductoare ale unor aliaje cu bază de stibiu*, de M. Protopopescu, D. Drimer și E. Fokt. În cadrul lucrării se studiază caracteristicile electrice, termoelectrice și microduritatea aliajelor stibiu-zinc și stibiu-cadmiu în funcție de compoziție și structură, evidențiindu-se însușirile semiconductoare ale compușilor SbZn și SbCd.

Datele experimentale sînt interpretate pe baza legăturii semiconductoare a electronilor orbitelor de valență și a parametrului rețelei cristaline a celor doi compuși SbZn și SbCd.

Pe baza rezultatelor obținute s-a trecut la calculul eficacității termoelectrice și randamentului unei baterii construite cu acești semiconductori, care poate fi folosită pentru transformarea directă a energiei termice în energie electrică sau în diferite dispozitive de automatizare.

Ultima comunicare prezentată a fost *Transformări structurale în urma recoacerilor la fontele cu grafit nodular deformate plastic de* I. Cornea și St. Zămîrcă. Se semnalează apariția — în porțiunile de suprafață — a unui constituent nou X' care înconjură grafitul și are o microduritate mai mare decît a perlitei. Pentru probele laminate cu un grad înaintat de reducere ($\Delta H = 79\%$), s-a mai semnalat, tot în porțiunile de suprafață, încă un costituent X, care se prezintă înconjurat de constituentul X' și are o microduritate mai mică decît a feritei.

Comunicările, prezentate la un nivel științific ridicat, au pus în evidență parte din preocupările cercetătorilor Centrului pentru realizarea unor obiective importante pentru economia națională, iar discuțiile purtate au arătat importanța acestor comunicări și în același timp necesitatea organizării, în mod periodic, a unor asemenea ședințe de comunicări.

VIZITA ÎN ȚARA NOASTRĂ A PROF. A. A. JUHOVIȚKI (U.R.S.S.)

La începutul anului 1959 ne-a vizitat țara, venind din U.R.S.S., prof. A. A. Juhoviţki șeful catedrei de chimie fizică de la Institutul Oțelului „I. V. Stalin", din Moscova.

Activitatea sa prodigioasă pe tărîmul chimiei fizice propriu-zise precum și în domeniul aplicațiilor acesteia la procesele metalurgice l-a situat de mult în rîndul specialiștilor de frunte, fiind citat în multe publicații ale literaturii științifice mondiale. Lucrările sale, atît cele cu caracter teoretic cît și cele cu aspect practic, se impun prin profunzimea și originalitatea lor.

Prof. Juhoviţki, care este nu numai un excelent om de știință ci și un eminent pedagog, a vizitat în țara noastră catedrele de metalurgie fizică, chimie fizică și siderurgie de la Facultatea de metalurgie din Institutul politehnic, catedra de chimie fizică a Universității „C. I. Parhon" precum și Institutul de petrol și gaze.

De asemenea, a avut ocazia să ia contact cu cercetarea în domeniul metalurgic prin vizitarea Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. și a Institutului de cercetări metalurgice din Ministerul Industriei Grele, unde, întreținîndu-se cu personalul științific, a dat și unele sugestii foarte prețioase.

În sfîrșit prof. Juhoviţki a cunoscut și unele aspecte ale industriei noastre prin vizitele făcute la cîteva uzine din București și provincie.

În timpul ședерii sale la noi în țară, prof. Juhoviţki a expus în fața specialiștilor două comunicări:

1. *Starea actuală a teoriei difuziei în metale.*
2. *Aplicarea factorului termic în cromatografie.*

Aceste comunicări s-au bucurat de un deosebit interes al oamenilor de știință de la noi, fapt manifestat atît prin numărul mare de participanți cît și prin numeroasele discuții care au urmat. Comunicările au impresionat prin înaltul lor nivel teoretico-științific precum și prin originalitatea lucrărilor pe care ele se bazau.

Prezența în țara noastră a prof. A. A. Juhoviţki a contribuit la cunoașterea reciprocă și la strîngerea legăturilor dintre oamenii de știință din U.R.S.S. și Republica Populară Romînă.

VIZITA PROFESORULUI CIAU-FI-CHE

În ziua de 14 aprilie 1959, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a fost vizitat de către profesorul Ciau-Fi-Che, membru al Comisiei Guvernamentale delegată de Republica Populară Chineză pentru a semna, la București, convenția de colaborare culturală cu Republica Populară Romînă.

Distinsul oaspete s-a interesat de aproape de planul tematic al Centrului de cercetări metalurgice și a discutat cu cercetătorii noștri diversele aspecte ale cercetării științifice, în sprijinul producției, atît în metalurgie cît și în construcțiile metalice.

ACAD. FRANTIŞEK PISEK, *Nauka o materialu I* (Zpracovali doc. ing. Premysl Rys a doc. ing. dr. Mojmir Cenek), (Ştiinţa materialelor, tom. I, întocmită de doc. ing. dr. Premysl Rys şi doc. ing. dr. Mojmir Cenek). *Naklodatelstvi ceskoslovenske akademie ved, Praha*, 1957, 754 pag.

Tehnica modernă, mai ales în domeniul construcţiei de maşini, cere tot mai multe şi mai largi cunoştinţe despre materialele care stau la baza construcţiei maşinilor şi în special a metalelor şi aliajelor.

Această situaţie se datoreşte tendinţei continue de a îmbunătăţi proprietăţile mecanice şi de exploatare a acestor metale şi aliaje şi deci şi a maşinilor.

Pentru realizarea acestui lucru este necesară cunoaşterea bazelor ştiinţifice a structurii şi proprietăţilor metalelor şi aliajelor, a metodelor optime de prelucrare a lor etc.

Lucrarea *Ştiinţa materialelor* (tom. I) a academicianului F r a n t i ş e k P i s e k, foarte bine cunoscut metalurgiştilor de la noi din ţară, tratează bazele ştiinţifice ale structurii şi proprietăţilor metalelor şi aliajelor care şi-au găsit o răspîndire mai largă în industria constructoare de maşini, avîndu-se în vedere legătura dintre aceste legi teoretice şi practica industrială.

La baza lucrării stă tematica disciplinei „Ştiinţa materialelor" care se predă la institutele superioare de construcţii de maşini şi este întocmită de un colectiv de la catedra „Ştiinţa materialelor" a Academiei Militare Tehnice din Brno.

Lucrarea recenzată cuprinde 7 capitole. În capitolul I (Structura internă a metalelor şi aliajelor) se studiază structura atomilor, legăturile interatomice, structura cristalină a metalelor, bazele teoriei electronice a metalelor etc. Se tratează de asemenea bazele termodinamice şi chimico-fizice ale metalelor şi aliajelor. În continuare se expune pe larg cristalizarea metalelor şi aliajelor (binare, ternare etc.).

Capitolul II cuprinde studiul proprietăţilor metalelor şi aliajelor (fizice, chimice, teoria deformării plastice a lor etc.).

În capitolul III se tratează teoria tratamentelor termice (procesul de difuzie, transformări fazice).

Capitolul IV cuprinde date privitoare la aliajele de fier-carbon (fier pur, oţeluri, fonte), iar în capitolul V se expune studiul tratamentelor termice şi termo-chimice ale acestor aliaje (pentru oţeluri, fonte cenuşii şi fonte maleabile). Capitolul VI cuprinde clasificarea oţelurilor şi fontelor precum şi influenţa elementelor asupra structurii şi proprietăţilor fizico-mecanice. În sfîrşit, capitolul VII tratează despre metalele neferoase şi aliajele lor (diagrame structurale), influenţa elementelor asupra structurii şi proprietăţilor mecanice şi de exploatare.

Lucrarea este scrisă la un înalt nivel ştiinţific care reflectă în acelaşi timp şi înaltul nivel al industriei constructoare de maşini din Cehoslovacia, care în ultimul timp a cunoscut o dezvoltare impetuoasă.

Cartea acad. F r a n t i ş e k P i s e k prezintă un mare interes pentru specialiştii romîni din domeniul construcţiilor de maşini şi metalurgie şi o recomandăm cu toată căldura. Lucrarea poate fi folosită şi de studenţii din cursurile superioare de la Facultatea de metalurgie şi mecanică.

L. Sofroni

I. A. ATANASIU şi G. FACSKO, *Electrochimie. — Principii teoretice*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1958, 531 pag., 175 fig.

Literatura tehnică din ţara noastră cunoaşte un număr destul de mare de lucrări în tehnologia electrochimică, cele mai multe fiind traduceri. Cartea prof. A. I. A t a n a s i u şi conf. G. F a c s k o este prima lucrare care îşi propune să trateze procesele electrochimice la un nivel ştiinţific superior, în lumina teoriilor moderne.

În prefaţă se spune că lucrarea prezentată încearcă să expună legile şi fenomenele electrochimice pe baza teoriilor dezvoltate în ultimele decenii, la un nivel teoretic accesibil inginerilor, chimiştilor şi studenţilor din institutele de învăţămînt tehnic superior. Autorii îşi au sarcina de a oferi prin această lucrare o difuzare a progreselor în domeniul electrochimiei, în rîndurile celor ce lucrează sau se interesează de această parte a chimiei.

Electrochimia este definită în introducere, ca fiind acea parte din chimie care se ocupă cu transformările reciproce între energia chimică şi energia electrică.

Urmează un scurt istoric al dezvoltării electrochimiei, după care se reamintesc cititorului noţiunile elementare asupra cîmpului şi curentului electric.

Bogatul material cuprins în lucrare este sistematizat în 19 capitole care se succed într-o înşiruire logică. Se începe cu studiul efectelor chimice ale curentului electric (cap. I). După ce se face o clasificare şi o descriere în general a conductorilor electrici, sînt aleşi conductorii ionici pentru expunerile ce urmează, şi se continuă cu analizarea sumară a procesului electrolitic, formularea legilor calitative şi cantitative care conduc acest fenomen şi ca urmare, posibilităţile de determinare a cantităţii de curent folosite în electroliză (coulombmetre-randamente).

Capitolele următoare se ocupă cu formarea ionilor (disociaţia electrolitică şi echilibrele ionice). Este descris fenomenul disociaţiei electrolitice şi prin explicarea teoretică a formării complecşilor dizolvant-substanţă dizolvată se deduce hidratarea ionilor. Pe baza clasificării electroliţilor făcută în capitolul II se defineşte constanta de disociere (ionizare) şi se studiază comportarea electroliţilor tari şi a electroliţilor amfoteri (cap. III).

În capitolul IV se începe studierea termodinamicii soluţiilor de electroliţi. La început sînt arătate mărimile din termodinamica chimică şi relaţiile dintre aceste mărimi, activitatea soluţiilor de electroliţi, teoria atracţiilor interionice (potenţialul atmosferei ionice), precum şi asocierea ionilor. Migraţia ionilor formează obiectul capitolului următor (cap. V), în care sînt clar definite viteza ionilor, numărul de transport şi modul de determinare a valorilor acestora.

Capitolul VI se ocupă de conductibilitatea electroliţilor, clarificînd noţiunile de rezistivitate şi conductivitate şi metodele de determinare a lor. Studiul conductibilităţii este făcut după cele mai moderne teorii în domeniul interacţiunilor electrostatice şi vitezei ionilor.

Forţa electromotoare care rezultă din diferenţa de potenţial dintre electrozi, poate fi folosită, datorită elementelor galvanice (cap. VII). În capitolul VIII sînt descrise pilele reversibile (de ex. pilele de concentraţie, cu gaz, de oxido-reducere).

Determinările electrometrice au o serie de aplicaţii (cap. IX) importante pentru dezvoltarea teoretică a chimiei cum ar fi: determinarea activităţii soluţiilor, a activităţii individuale a ionilor şi a amestecurilor de ioni, a produsului de solubilitate, a produsului ionic al apei, a gradului şi constantei de hidroliză; acestea au devenit posibile prin măsurătorile forţei electromotoare. Titrarea electrometrică (analiza potenţiometrică) este folosită pentru determinări în chimia analitică: manganometrie, titanometrie, cerimetrie, iodometrie etc.

Studiul activităţii ionilor de hidrogen este redat în capitolul X, unde se dă definiţia exponentului *pH* şi posibilităţile de determinare a valorii sale.

Fenomenele electrocinetice care au loc în soluţiile coloidale, în dispersii şi în dielectrici, în general, la trecerea unui curent electric prin astfel de soluţii, se datoresc sarcinilor electrice a căror origină este explicată în capitolul XI.

Capitolele ce urmează se ocupă de descompunerea ionilor, de procesele ce au loc la electrozi şi de formarea depozitelor.

În capitolul XII este definită tensiunea de descompunere, supratensiunea (fenomen ce apare la descărcarea ionilor metalici), supratensiunea hidrogenului şi supratensiunea oxigenului şi teoriile asupra acestor fenomene. Este explicată pe baza teoriilor menţionate polarizarea electrochimică şi de concentraţie şi folosirea din ce în ce mai largă a acestui proces prin aplicarea sa în analize electrochimice.

Capitolul XIII cuprinde principiul metodei polarografice, aparatura, relaţiile utilizate în calcule pentru determinările cantitative prin această metodă şi titrarea amperometrică.

Capitolele XIV şi XV care cuprind respectiv depunerea catodică şi dizolvarea anodică a metalelor sînt de un deosebit interes pentru cei ce lucrează în domeniul galvanotehnicii.

Procesul descărcării catodice este studiat în cazul depunerii simultane a hidrogenului şi a cationilor şi a depunerii simultane a două metale. Structura depozitului metalic (electrocristalizarea) este explicată în funcţie de densitatea de curent, temperatură, compoziţia electrolitului şi influenţa substanţelor superficial active, arătîndu-se şi posibilitatea obţinerii depozitelor spongioase. După studiul puterii de pătrundere a curentului în cazul unui catod de profil complicat se dă principiul, schema dispozitivului, aparatura, modul de lucru în electrogravimetrie, semimicroelectroliză, electroliză cu catod de mercur şi electroliză internă.

În cadrul proceselor anodice se studiază dizolvarea metalelor cu formare de ioni la diferite grade de oxidare, dizolvarea simultană a două metale şi dizolvarea anodică a aliajelor. Sînt redate unele teorii care încearcă să explice mecanismul pasivităţii anodice, menţionîndu-se factorii despre care s-a constatat că influenţează acest fenomen.

Se acordă o mare importanţă coroziunii metalelor şi anume coroziunii chimice şi electrochimice, autodizolvării metalelor, coroziunii prin depolarizare cu hidrogen, prin depolarizare cu oxigen şi prin aeraţie diferenţială, expunîndu-se şi teoria microelementelor.

Urmează un capitol (al XVI-lea) asupra acumulatoarelor, elemente secundare, reversibile, regenerabile prin trecerea în sens invers a unui curent electric exterior. Sînt descrise acumulatoarele cu plumb şi cele alcaline, indicîndu-se randamentul de curent şi de energie al acestora.

Capitolul privind reducerea şi oxidarea electrolitică (cap. XVII), după ce defineşte şi clasifică sistemele de oxido-reducere, se ocupă de reducerea şi oxidarea electrolitică, din punct de vedere teoretic.

Ultimele două capitole, mai reduse, au drept obiect electroliza sărurilor topite (cap. XVIII) şi electroliza în curent alternativ (cap. XIX). Sînt redate schematic instalaţiile pentru

aceste electrolize și se studiază influența unor condiții speciale asupra desfășurării procesului electrolitic.

Considerînd în ansamblu această carte, înainte de toate trebuie remarcată claritatea cu care sînt explicate fenomenele, foarte complexe, din electrochimie. Acest domeniu necesită numeroase cunoștințe teoretice din cele mai diferite științe (chimie, fizică, matematică) pentru cel care îl cercetează. Lucrarea tratează problemele cele mai dificile făcînd uz de formule matematice, tabele, diagrame și desene, cît este necesar pentru a înțelege și asimila ceea ce este expus. Argumentele și datele experimentale din electrochimia clasică sînt corectate și completate pentru a putea fi în concordanță cu cele mai noi concepții. Teoriile și legile existente în această ramură a chimiei sînt folosite cu multă competență.

Bibliografia cercetată, menționată la sfîrșitul cărții, este deosebit de variată, gîndirea critică a autorilor a creat însă un material omogen.

Cercetătorii care lucrează în probleme de coroziune (sau protecție împotriva coroziunii), de obținere a depozitelor metalice în diferite scopuri (extrageri, purificări avansate, depozite spongioase sau pulberi), de tratamente anodice ale suprafețelor (oxidări, lustruiri și decapări), analize fizico-chimice (electrogravimetrie, polarografie, potențiometrie etc.) găsesc în această carte la un nivel științific înalt și totuși foarte accesibil, cunoștințele din domeniul electrochimiei care le sînt neapărat necesare pentru a înțelege și stăpîni procesele de electrod care sînt metodele lor de lucru.

O. Ștefan-Ivanciu

ÎNTREPRINDEREA
POLIGRAFICĂ nr. 2
BUCUREȘTI

ERATĂ

Pag.	rîndul	în loc de :	se va citi :
295	16	transformarea	formarea
297	6	... $\sigma s F$)	... $\sum \sigma_i F_i$)
304	11 de jos	secundare	primare
324	25	..., Ga Aa,	..., Ga As,
325	10 de jos	corectorul	caracterul
341	8	mai mare	mai mic
351	17	à éagiu	à l'eau

c. 2923 — Studii și cercetări de metalurgie 3/1959

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, primele 2 n-re (a 6 lei)

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2 - 2923

Lei 6.—

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

F 1162

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL IV
1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL IV

1959

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — *redactor responsabil*; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; ȘT. MANTEA; I. CORNEA L. SOFRONI; R. FISCHGOLD — *secretar de redacție.*

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul IV, nr. 4 1959

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

OVIDIU BOLGIU, Utilizarea în cercetarea ştiinţifică a unor proprietăţi electrice încă neremarcate ale materiei 477

B. ROTENSTEIN şi N. DRĂGAN, Descompunerea izotermă a austenitei în oţelul Arc 3 493

T. DULĂMIŢĂ, D. DRIMER şi E. FOKT, Contribuţii la studiul compuşilor intermetalici cu proprietăţi semiconductoare, de tipul $A^{II}B^{IV}$ 511

SIDERURGIE

L. SOFRONI, C. COSNEANU şi E. NICOLOIU, Influenţa barbotării de gaz metan în fonta lichidă asupra proprietăţilor de turnare 525

METALURGIE EXTRACTIVĂ

ŞTEFAN MANTEA, MARIA PETRESCU şi VENERA TRIŢĂ, Metodă pentru dozarea spectrografică a germaniului în cărbunii minerali . . . 537

ŞTEFAN MANTEA, NICOLAE PETRESCU şi MARIA PETRESCU, Prezenţa germaniului în unele huile şi ligniţi romîneşti 547

AL. LUPU, Cu privire la utilizarea gazului metan în procesele de reducere a metalelor 561

MATERII PRIME

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU, Observaţii asupra dilataţiei cuarţului 587

OVIDIU BOLGIU şi SIGNE FRUCHTER, Asupra unor proprietăţi ale calcarelor în legătură cu utilizarea lor în siderurgie 593

RECENZII 611

INDEX 623

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том IV, № 4 1959

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ Стр.

ОВИДИУ БОЛДЖИУ, Использование в научных исследованиях некоторых еще не отмеченных электрических свойств материи 477

Б. РОТЕНШТЕЙН и М. ДРЭГАН, Изотермический распад аустенита в пружинно-рессорной стали Arc 3 493

Т. ДУЛЭМИЦЭ, Д. ДРИМЕР и Э. ФОКТ, К исследованию интерметаллических соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами, типа $A^{II} B^{IV}$ 511

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Л. СОФРОНИ, К. КОСНЯНУ и Е. НИКОЛОЮ, Влияние продувания метаном жидкого чугуна на его литейные свойства 525

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ШТЕФАН МАНТЯ, НИКОЛАЕ ПЕТРЕСКУ и ВЕНЕРА ТРИЦЭ. Метод спектрографического определения количества германия в ископаемых углях 537

ШТЕФАН МАНТЯ, М. ПЕТРЕСКУ и Н. ПЕТРЕСКУ, Присутствие германия в некоторых каменных углях и лигнитах Румынии . . . 547

А. ЛУПУ, Об использовании метана в процессах восстановления металлов 561

СЫРЬЕ

ОВИДИУ БОЛДЖИУ и АУРЕЛИЯ ДУМИТРЕСКУ, Замечания о расширении кварца 587

ОВИДИУ БОЛДЖИУ и СИГНЕ ФРУХТЕР, О некоторых свойствах известняков в связи с использованием их в черной металлургии 593

РЕЦЕНЗИИ 611

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 623

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome IV, nº 4 1959

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

OVIDIU BOLGIU, Utilisation dans la recherche scientifique de certaines propriétés électriques de la matière, pas encore signalées 477

B. ROTENSTEIN et N. DRĂGAN, Décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier Arc 3 493

T. DULĂMIȚĂ, D. DRIMER et E. FOKT, Contribution à l'étude des composés intermétalliques à propriétés semi-conductrices du type $A^{II}B^{IV}$ 511

SIDÉRURGIE

L. SOFRONI, C. COSNEANU et E. NICOLOIU, Influence du barbotage du gaz méthane dans la fonte liquide, sur les propriétés de coulée 525

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

ȘTEFAN MANTEA, MARIA PETRESCU et VENERA TRIȚĂ, Méthode pour le dosage spectrographique du germanium dans les charbons minéraux 537

ȘTEFAN MANTEA, NICOLAE PETRESCU et MARIA PETRESCU, Présence du germanium dans certaines houilles et lignites roumains 547

AL. LUPU, Sur l'utilisation du gaz méthane dans les processus de réduction des métaux 561

MATIÈRES PREMIÈRES

OVIDIU BOLGIU et AURELIA DUMITRESCU, Remarques sur la dilatation du quartz 587

OVIDIU BOLGIU et SIGNE FRUCHTER, De certaines propriétés des calcaires et de leur utilisation en sidérurgie 593

COMPTES RENDUS 611

INDEX 623

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

UTILIZAREA ÎN CERCETAREA ŞTIINŢIFICĂ A UNOR PROPRIETĂŢI ELECTRICE ÎNCĂ NEREMARCATE ALE MATERIEI

DE

OVIDIU BOLGIU

Încălzirea materiei determină schimbări în proprietăţile sale electrice. Este cunoscută variaţia conductibilităţii electrice, apariţia în anumite condiţii a fenomenelor termionice, a termoelectricităţii şi altele.

La unele cristale cu simetrie polară, apar fenomenele piroelectrice care au caracter electrostatic de suprafaţă. Asemenea fenomene au fost puse în evidenţă [3] şi la pulberi cristaline şi unele substanţe organice orientate cu ajutorul unui cîmp electrostatic.

Vom prezenta fenomene, care diferă net de cele cunoscute, avînd numai aparent o asemănare cu piroelectricitatea.

În timpul încălzirii materiei în stare solidă, lichidă sau de vapori, iau naştere, în general curenţi electrici, pe care îi vom pune în evidenţă. Sînt şi excepţii, pe care le vom semnala.

Schema de principiu a montajului, pe care îl vom utiliza, este redată în figura 1, în care — într-o primă experienţă — o mică baghetă de sticlă de silice (s) este legată prin intermediul a două fire de platină în circuit închis cu un galvanometru (G). Bagheta de sticlă de silice şi capetele firelor de platină legate la ea, sînt plasate într-un cuptor electric tubular (f) fără inducţie cu rezistenţă metalică elicoidală dublă, care dă cîmpuri electromagnetice egale şi de semn contrar.

Bagheta de sticlă de silice (s) are cele două contacte c_1 şi c_2 cu firele de platină aşezate în zona de temperatură uniformă din mijlocul cuptorului, aşa încît între contactele c_1 şi c_2 situate la numai aproximativ 10 mm distanţă, să nu existe diferenţe de temperatură în timpul încălzirii cuptorului. Remarcăm că în cazul existenţei unei diferenţe, ea nu ar putea fi decît foarte mică şi dacă ar varia nu ar putea varia decît continuu, dacă încălzirea cuptorului este şi ea continuă.

Încălzind în mod continuu cuptorul cu o viteză pe cît posibil constantă, de exemplu 5°C pe minut, se constată, că în circuitul galvanome-

trului apare un curent electric care variază cu temperatura de încălzire. Înregistrînd optic variația curentului electric în raport cu temperatura se obține curba din figura 2.

Dacă se întrerupe încălzirea și se continuă înregistrarea variației curentului electric și la răcire, se constată (fig.2) că se produce un salt

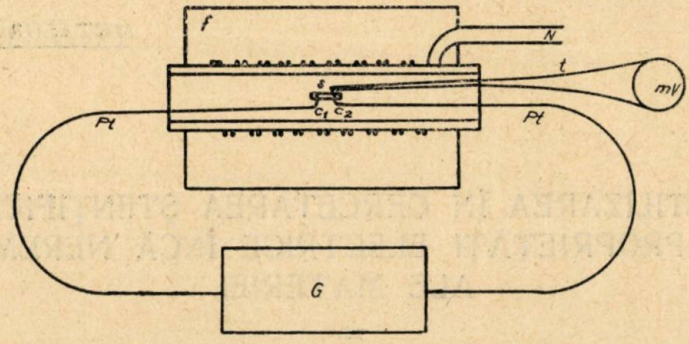


Fig. 1. — Schema de principiu a determinărilor experimentale.

s — bagheta din materialul de studiat; *Pt* — conductori de platină; c_1 și c — contactele dintre firele de platină și materialul de studiat; *f* — cuptor electric fără inducție cu rezistență metalică în elice dublă, cu temperatură reglabilă; *t* — termoelement pentru măsurarea temperaturii probei; *mV* — milivoltmetru pentru măsurarea temperaturii; *G* — galvanometru cu înregistrare optică.

important în variația curentului în momentul întreruperii încălzirii. Înregistrarea din figura 2 s-a făcut în funcție de timp, cu un galvano-

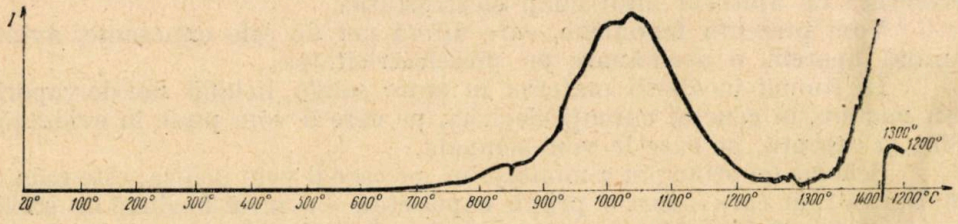


Fig. 2. — Diagrama curentului electric I produs de o baghetă din sticlă de silice în funcție de temperatură.

Sensibilitatea galvanometrului $0{,}66.10^{-8}$ A/mm. Pe diagrama redusă la tipar de 2,41 ori, un milimetru reprezintă circa $1{,}6.10^{-8}$ A.

metru de sensibilitatea $0{,}66.10^{-8}$A pe mm iar diagrama a fost redusă la tipar așa încît pe figură 1 mm reprezintă aproximativ $1{,}6.10^{-8}$.

Temperaturile au fost marcate optic din 100 în 100°C. În alte diagrame s-au marcat și temperaturile punctelor singulare, înregistrarea fiind urmărită simultan și vizual.

Din examenul diagramei din figura 2 apare clar existența unui curent electric care ia naștere în timpul încălzirii sticlei de silice și existența unor zone de maximum, care corespund probabil unor transformări ale acestei sticle.

Înlocuind bagheta de sticlă de silice și firele de platină printr-un fir de aluminiu, se înregistrează diagrama din figura 3, care arată în primul rînd existența unui curent electric și în cazul aluminiului. Înregistrarea a fost făcută cu sensibilitatea galvanometrului de $0{,}66.10^{-9}$ A pe mm, iar diagrama este reprodusă în mărime naturală.

Încercînd modul de comportare al diferitelor fire metalice, se constată că tungstenul și molibdenul nu dau deviații sensibile pînă la aproxi-

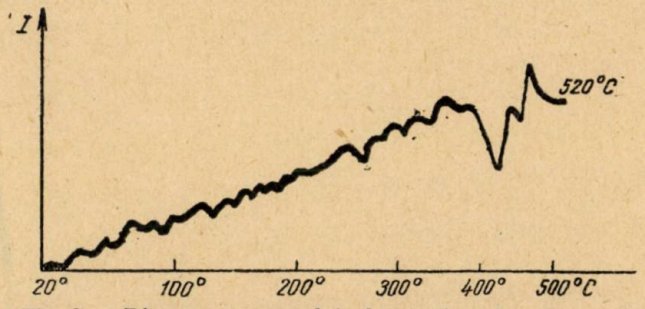


Fig. 3. — Diagrama curentului electric I produs de un fir de aluminiu (1 mm ∅) în funcție de temperatură.

Diagrama reprodusă în mărime naturală. Scara curentului este 1 mm = $= 0{,}66.10^{-9}$A.

mativ 1100°C. Platina are deviații mici pînă la circa 1050°C. Nichelul cuprul, aurul, argintul dau deviații importante chiar la temperaturi mici.

Dacă se inversează capetele firului metalic sau cele ale baghetei de sticlă de silice, sensul curentului se inversează, cu alte cuvinte sensul curentului este determinat în materialul supus încălzirii putîndu-se afirma că firul sau bagheta au un capăt + și un capăt —.

Dacă se montează două fire identice în opoziție, așa încît contactul lor în cuptor să fie exact la mijlocul cuptorului, iar curbele de scădere a temperaturii de la centru către capetele cuptorului să fie identice de o parte și de alta a cuptorului, atunci la încălzire nu se va obține un curent în circuit. Realizarea perfectă a acestei condiții este destul de dificilă, dată fiind o oarecare asimetrie în încălzirea cuptorului.

Ținînd seamă de comportarea firelor de tungsten, molibden și platină rezultă că, montînd două fire identice dintr-unul din aceste metale în opoziție, la capetele unei baghete dintr-un material oarecare, pe care voim să-l studiem, firele nu vor avea nici o influență asupra curentului dat de baghetă.

Curenții foarte mici și de sens contrar dați de cele două fire vor da o rezultantă practic nulă, chiar dacă condițiile de încălzire a cuptorului prezintă o oarecare asimetrie.

Lucrînd cu o baghetă din materialul de studiat destul de scurtă (10—15 mm), așezată la mijlocul cuptorului și cu fire în opoziție rezultă că se va obține o curbă a curentului în funcție de temperatură, datorită numai baghetei de studiat, care este în fiecare moment la o temperatură uniformă în toată masa ei.

Aceste condiţii sînt realizabile pentru studiul materialelor în stare solidă.

Pentru studiul unor materiale în stare lichidă sau de pulbere, se pune problema influenţei creuzetului sau nacelei în care s-ar face încălzirea sau topirea materialului. Există soluţia utilizării unui recipient

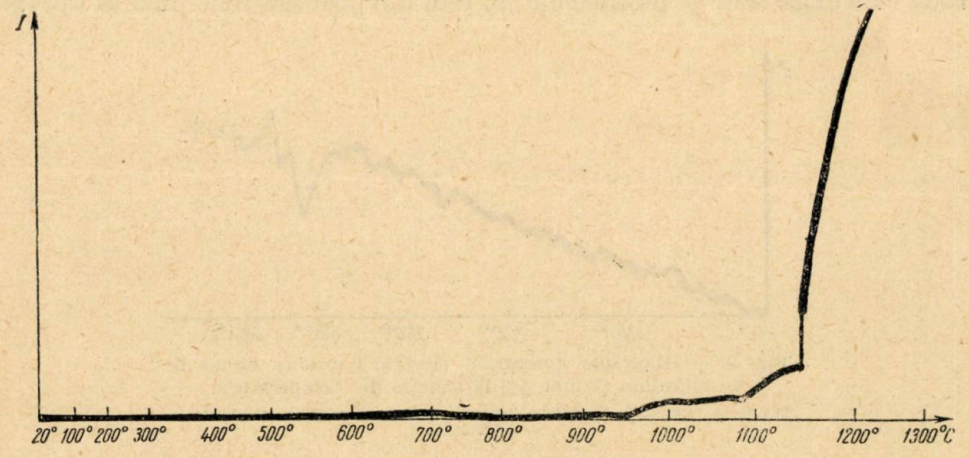


Fig. 4. — Diagrama curentului electric I produs de o baghetă de porţelan în funcţie de temperatură.

Înregistrare cu sensibilitatea $0{,}66.10^{-8}$ A/mm. Pe diagrama redusă de 1,9 ori un milimetru corespunde la circa $1{,}25.10^{-8}$A. Conductori de platină.

de platină, tungsten sau molibden legat la unul din electrozi şi celălalt electrod introdus în pulbere sau lichid, dar aceasta numai pentru materiale care nu reacţionează cu recipientul.

Din examenul diagramei unei baghete de porţelan (fig. 4) se vede că este posibilă şi utilizarea unui vas de porţelan, deoarece porţelanul nu dă un curent care să aducă o perturbaţie sensibilă pînă peste 950°C, iar pînă la aproximativ 550°C curentul este nul. Pentru siguranţă, se face în prealabil diagrama porţelanului cu care se lucrează.

După stabilirea acestor condiţii generale de lucru am procedat la examinarea comportării materialelor metalice şi nemetalice din punctul de vedere al producerii unui curent electric în timpul încălzirii lor.

Trasînd diagrama staniului (fig. 5) în stare solidă şi lichidă cu electrozi constituiţi din două fire identice, montate în opoziţie din tungsten, care nu reacţionează cu staniul nici în stare solidă nici în stare lichidă, am obţinut diagrama din figura 5. Staniul a fost aşezat într-o mică nacelă de porţelan în care s-a topit rămînînd cu electrozii în el. Încălzirea s-a făcut în vid. Pentru a fi posibilă înregistrarea, s-a fixat la început prin şuntare, sensibilitatea galvanometrului la $3{,}96.10^{-9}$ A/mm. Pentru a se putea continua înregistrarea peste 255°C a fost nevoie să se reducă sensibilitatea galvanometrului la $3{,}3.10^{-7}$ A/mm. Peste 715°C s-a redus din nou sensibilitatea la $3{,}3.10^{-6}$ A/mm, continuîndu-se înregistrarea pînă

la 960°C. La tipar, diagrama a fost redusă, așa încît pînă la 255°C un milimetru corespunde pe diagramă la $9{,}9.10^{-9}$ A, între 255 și 715°C corespunde la $8{,}25.10^{-7}$, iar între 715 și 960°C corespunde la $8{,}25.10^{-6}$ A. La întreruperea încălzirii se constată o micșorare bruscă a intensității curentului și apoi în timpul răcirii cuptorului variația în același sens ca la

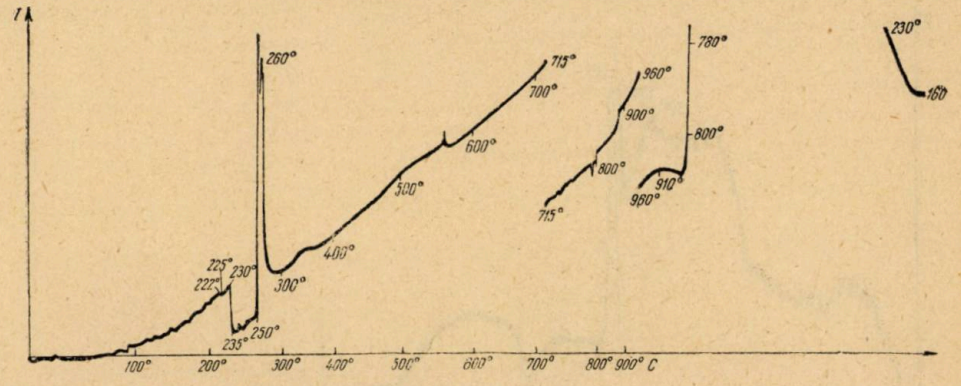


Fig. 5. — Diagrama curentului electric I produs de o prismă de staniu de $5 \times 5 \times 20$ mm în funcție de temperatură.

Conductori de tungsten la 10 mm distanță în staniu atît în stare solidă cît și în stare lichidă, în nacelă de porțelan. Un milimetru corespunde unui curent de $9{,}9.10^{-9}$A între 20 și 255°C, unui curent de $8{,}25.10^{-7}$A între 255 și 715°C, unui curent de $8{,}25.10^{-6}$A între 715 și 960°C și la răcire pînă la 160°C. Încălzire în vid.

încălzire. La 770°C spotul luminos iese din cîmpul de înregistrare și nu revine decît sub 230°C, apoi scade continuu pînă la 160°C, unde s-a întrerupt înregistrarea.

Din examinarea diagramei apare clar topirea staniului între 230 și 235°C, apoi între 235 și 250°C, alura curbei este similară celei din stare solidă. Între 250°C și aproximativ 285°C apare o mare anomalie.

Considerăm probabil că între 235 și 250°C staniul trecut în stare lichidă se menține cu o structură apropiată de cea în stare solidă, iar trecerea definitivă în stare lichidă cu structură total diferită de cea în stare solidă, are loc între 250 și 285°C la o încălzire cu viteza de 5°C pe minut.

La o încălzire mai lentă intervalul se restrînge probabil către 250°C.

Remarcăm, că în stare lichidă se mai constată anomalii la aproximativ 350, la 560, 800 și între 790 și 880°C.

Dată fiind sensibilitatea redusă la care au fost înregistrate aceste anomalii, rezultă amplitudinea lor considerabilă.

Credem că aceste anomalii trebuie să marcheze schimbări în structura stării lichide, schimbări a căror semnificație va trebui să fie căutată și pe alte căi. Nu intră în obiectul lucrării de față un studiu al transformărilor staniului. Diagramele pe care le prezentăm în lucrarea de față au numai caracterul unor exemplificări pentru ansamblul fenomenelor pe care le-am pus în evidență. Studiul staniului la răcire ne-a evidențiat existența unui curent electric și la temperaturi mai scăzute și ne-au pus în evidență alotropia staniului la — 4°C la răcire și la + 18°C la reîncălzire.

Pentru a putea examina comportarea unui material şi în domeniul punctului de fierbere şi în stare de vapori, am trasat o diagramă pe cadmiu încălzit în vid (fig. 6) în condiţii similare cu staniul.

Se observă bine şi la cadmiu topirea la 320°C, probabil cu o structură apropiată de cea în stare solidă şi apoi trecerea la o structură spe-

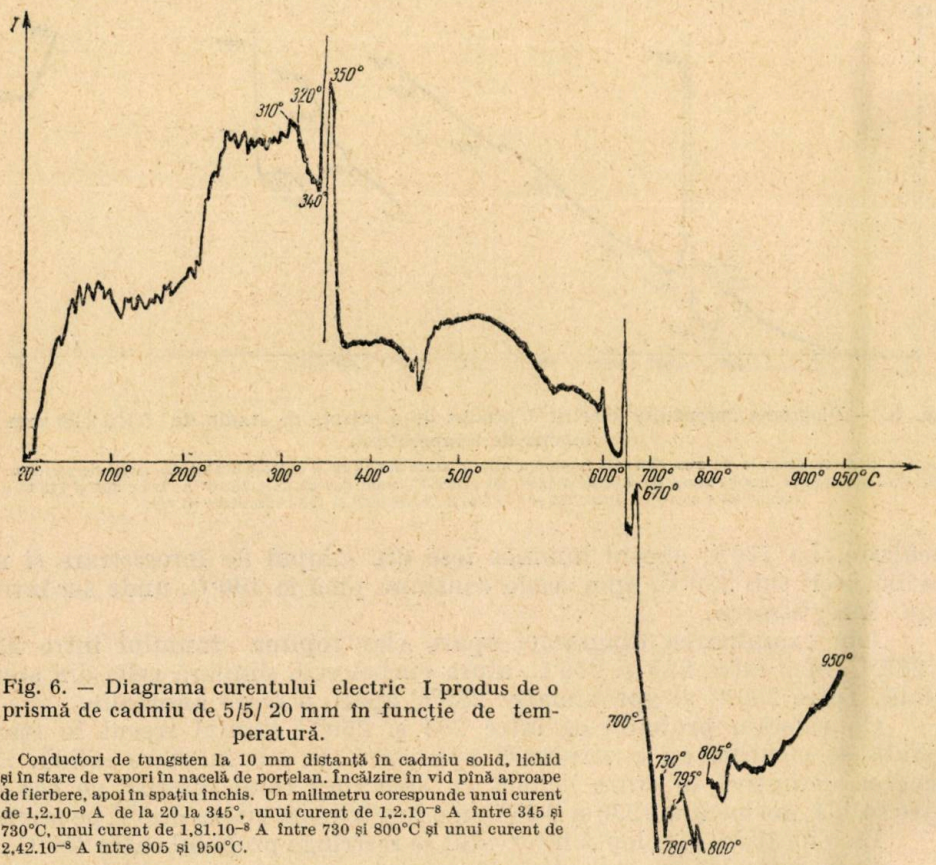


Fig. 6. — Diagrama curentului electric I produs de o prismă de cadmiu de 5/5/ 20 mm în funcţie de temperatură.

Conductori de tungsten la 10 mm distanţă în cadmiu solid, lichid şi în stare de vapori în nacelă de porţelan. Încălzire în vid pînă aproape de fierbere, apoi în spaţiu închis. Un milimetru corespunde unui curent de $1{,}2.10^{-9}$ A de la 20 la 345°, unui curent de $1{,}2.10^{-8}$ A între 345 şi 730°C, unui curent de $1{,}81.10^{-8}$ A între 730 şi 800°C şi unui curent de $2{,}42.10^{-8}$ A între 805 şi 950°C.

cific lichidă între 340 şi 365°C. Şi la cadmiu se remarcă anomalii importante în stare lichidă. După 650°C se remarcă o zonă de mari anomalii care se continuă pînă la 780°C şi care corespunde fierberii şi volatilizării cadmiului în vid.

În domeniul acestor anomalii nu s-a mai putut menţine o variaţie relativ uniformă a temperaturii, care a crescut rapid din cauza conductibilităţii termice a vaporilor de cadmiu.

Ultima parte a diagramei, pînă la 950°C, s-a trasat sigur în vapori de cadmiu fără a mai exista o legătură în stare lichidă între electrozi. În timpul înregistrării s-au schimbat sensibilităţile galvanometrului. După micşorarea de 1,83 ori, în diagrama tipărită, un milimetru reprezintă

$1{,}2.10^{-9}$ A, sub 345°C, $1{,}2.10^{-8}$ A între 345 și 730°C, $1{,}81.10^{-8}$ A între 730 și 800°C și $2{,}42.10^{-8}$ A între 805 și 950°C.

Din exemplul cadmiului rezultă existența unui curent electric la încălzire și în stare de vapori, curent care de la o anumită temperatură în sus scade cu creșterea temperaturii. Presupunem că deasupra tempe-

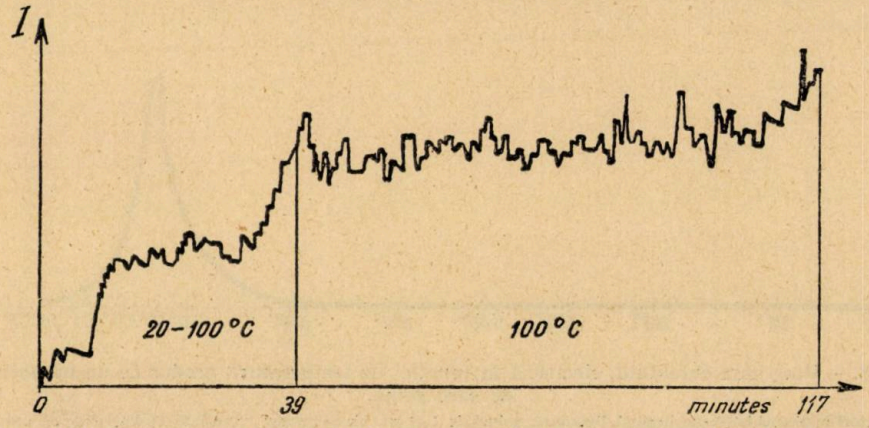


Fig. 7. — Diagrama curentului electric I în funcție de temperatură, produs de o baghetă de staniu încălzită neuniform până la temperatura de fierbere a apei timp de 39 minute și apoi menținută 78 minute la 100°C.

Conductori de tungsten. Diagrama reprodusă în mărime naturală. Sensibilitatea galvanometrului $0{,}66.10^{-9}$A/mm.

raturii la care vaporii trec în stare monoatomică acest curent devine nul. Vom căuta să verificăm experimental această presupunere.

Din numeroasele încercări făcute, rezultă că intensitatea curentului electric crește cu mărirea vitezei de încălzire, dar nu sîntem în măsură să aducem precizări cantitative. Remarcăm că la temperatură constantă curentul electric se menține la o valoare medie aproximativ constantă. În diagrama din figura 7 redăm rezultatul obținut prin încălzirea staniului la temperatura de fierbere a apei și menținerea sa la 100°C, în condițiile uzuale pentru etalonarea termocuplelor. Se observă pe diagramă timp de 39 minute efectul încălzirii neuniforme la început pînă la fierberea apei și apoi timp de 78 minute fluctuațiile în jurul unei valori medii.

Dacă aceste fluctuații sînt cauzate de o imperfectă termostatare sau de alte cauze rămîne o problemă de rezolvat.

Sînt materiale, ca de exemplu un monocristal de sare gemă (fig.8), caolinul, serpentina etc., la care la întreruperea încălzirii nu se produce un salt în valoarea curentului electric, iar la răcire acesta variază cu o alură analoagă celei de la încălzire. Sînt altele, așa cum am văzut la sticla de silice și la staniu, la care în momentul întreruperii încălzirii are loc un salt brusc uneori cu schimbarea nu numai a valorii ci și a sensului curentului ca de exemplu la cristalul unic de cuarț (fig. 9).

În diagrama tipărită a cuarțului un milimetru reprezintă la încălzire pînă la 760°C $1{,}65.10^{-9}$ A, între 760 și 810°C $3{,}3.10^{-9}$A, între 810 și 835°C $4{,}95.10^{-9}$ A, iar între 835 și 865°C precum și la răcire $8{,}25.10^{-9}$A.

La răcire lentă și continuă curentul electric variază cu o alură analoagă celei de la încălzire, indiferent de materialul cercetat. Acest fapt l-am verificat numai pentru starea solidă și cea lichidă.

Din aceste constatări rezultă că proprietățile proprii materialului și variația vitezei de încălzire joacă un rol foarte mare în desfășurarea

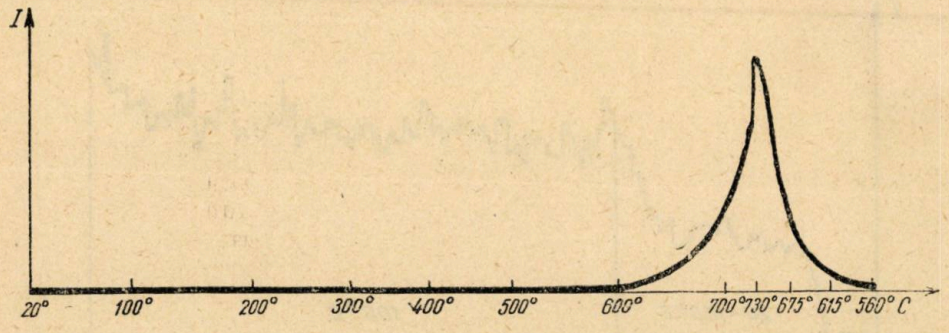


Fig. 8. — Diagrama curentului electric I în funcție de temperatură produs de un monocristal de sare gemă.

Conductori de platină la 10 mm distanță. Diagrama redusă de 1,41 ori. Un milimetru reprezintă pe diagramă un curent de $0,93.10^{-8}$ A. Răcirea cu viteza de răcire a cuptorului de la 730° la 560°C.

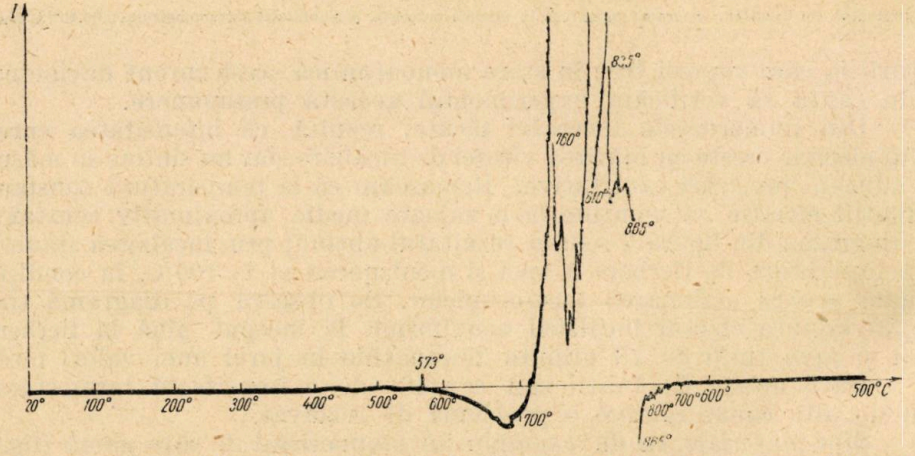


Fig. 9. — Diagrama curentului electric I în funcție de temperatură, produs de un cristal unic de cuarț de Capnic.

Conductori de platină la 10 mm distanță, diametrul cristalului 4 mm. Diagrama redusă la tipar de 2,5 ori. Un milimetru corespunde la $1,65.10^{-9}$A între 20 și 715°C, $3,3.10^{-9}$ A între 760 și 810°C, la $4,95.10^{-9}$ A, între 810 și 835°C, la $8,25.10^{-9}$ A între 835 și 865°C precum și la răcire.

fenomenului. Faptul că se pot produce variații foarte mari mergînd pînă la inversarea curentului într-un interval de timp în care temperatura probei de studiat nu a putut varia decît cu o valoare infinit mică, denotă existența unei entități termice cu viteză mare de propagare, care acțio-

nează similar unui cîmp electric. O asemenea entitate credem că ar putea fi variația energiei totale de radiație a sursei de încălzire în raport cu timpul. Variației energiei totale de radiație în raport cu timpul îi corespunde o variație a energiei radiate absorbite de corpul supus încălzirii. Transmiterea energiei radiate de la cuptor la proba de studiat se face cu vitezele corespunzătoare radiațiilor respective, ceea ce înseamnă că variațiile în raport cu timpul ale energiei radiate, respectiv ale energiei radiate absorbite, se fac cu viteza luminii. Partea din energie radiată de sursa de încălzire, care este absorbită de corpul supus încălzirii este riguros aceeași cu cea care dă naștere spectrului de absorbție în infraroșu.

Existența curenților electrici observați de noi se explică prin faptul, că în corpurile solide, lichide și — cel puțin în anumite limite — în stare de vapori, energia termică radiată absorbită determină o polarizație electrică a atomilor substanței. Această polarizație electrică este funcție de simetria atomilor, de modul de legare a atomilor între ei, de structura corpului și de variația energiei termice radiate absorbite în raport cu timpul.

Pentru un corp dat simetria atomilor, modul lor de legare și structura este determinată, deci polarizația electrică nu va varia decît în funcție de energia termică radiată de cuptor și absorbită de materialul studiat în raport cu timpul.

Existența polarizației electrice determină un cîmp electric intern accelerator al electronilor sau eventual ionilor care dă mișcări electronilor sau eventual ionilor un sens și determină producerea unui curent electric în cazul închiderii unui circuit. Variația curentului electric este funcție între altele de variația cîmpului electric intern accelerator, care la rîndul său este funcție de variația energiei termice absorbită și de factorii structurali. Variația curentului electric depinde și direct de factorii structurali, ca de exemplu mărimea particulelor la pulberi, zonele Brillouin în materialele cristaline, mărimea cristalelor și altele.

Dacă această explicație este valabilă ar trebui să rezulte o serie de consecințe verificabile experimental, dintre care vom semnala pe cele care ne apar mai evidente.

Ar trebui ca în condițiile experimentale stabilite, corpurile cu o structură ciclică, electric neutră, cum este sulful [1] și multe corpuri organice să nu producă un curent electric. Am constatat exactă această prevedere pentru sulf în stare solidă și lichidă, de asemenea și pentru antracen și parafină. Urmează s-o verificăm și la alte materiale.

Ar mai trebui ca transformările structurale cum sînt cele alotropice, punctele de topire și cele de fierbere să apară evidente în variația curentului, ceea ce s-a constatat în toate cazurile studiate. Tratamentele termice, cum ar fi de exemplu călirea oțelurilor, ar trebui să aibă de asemenea o influență marcată, ceea ce se dovedește exact și va fi util în studiul oțelurilor.

O consecință mai puțin evidentă la prima vedere este că în cazul metalelor în stare solidă ca monocristale sau în agregate policristaline recoapte, fără tensiuni interne, curba de variație a curentului electric produs, în funcție de temperatură, la o încălzire continuă, ar trebui să se asemene, mai ales pentru cristale unice, cu curbele $N(E)$ în raport cu E,

care dau numărul total posibil de electroni cu energii între E şi $E + dE$ pentru toate benzile.

Se poate constata că există o analogie de formă şi număr de bucle cu curbele $N(E)$ calculate care dau numai o indicaţie generală din cauza

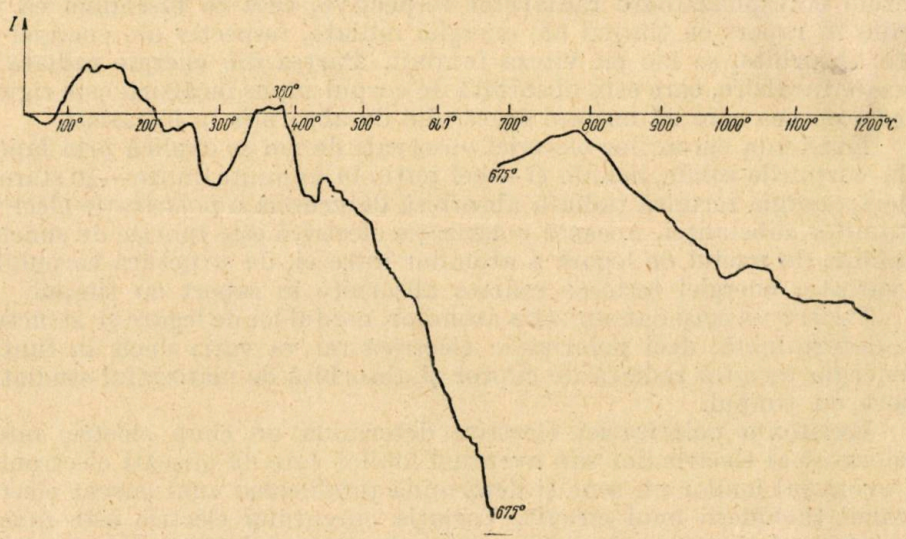


Fig. 10. — Diagrama curentului electric I produs de o baghetă de nichel electrolitic recopt în vid, în funcţie de temperatură.

Conductori de platină la 10 mm distanţă, diametrul baghetei 4 mm. în vid. Diagrama redusă la tipar de 2,33 ori. Un milimetru corespunde la $1{,}65.10^{-9}$ A între 20 şi 675°C şi la $3{,}3.10^{-9}$ A între 675 şi 1 200°C.

„serioaselor aproximaţii" [2]*). Se poate face comparaţia pentru aluminiu (fig. 3.), cadmiu (fig. 6) şi nichel (fig. 10) cu date din literatură [2]**).

În aceste condiţii credem că putem presupune în linii generale valabilă explicaţia dată acestor fenomene electrice legate de starea internă a materiei şi care propunem să fie numite fenomene endoelectrice.

Explicaţia dată fenomenelor ridică problema influenţei pe care o poate avea un cîmp magnetic longitudinal. Încercările făcute au arătat, că un cîmp magnetic alternativ cu frecvenţă de 50 perioade cu intensitate mai mică de circa 60 Oe nu are nici o influenţă asupra fenomenelor, chiar şi la materialele magnetice.

Aceasta face posibilă utilizarea cuptoarelor electrice încălzite cu rezistenţă metalică sau baghete de silită, fără să fie nevoie să fie neinductive, în trasarea diagramelor endoelectrice.

Utilizarea încălzirii cu flacără dă aceleaşi rezultate ca şi încălzirea electrică , care este în general mai incomodă. În lucrările noastre am uti-

*) p. 314.
**) p. 105, 272 şi 314.

lizat-o la început. Diagrama staniului la temperatura de 100°C din figura 7 a fost trasată utilizînd încălzirea la flacără de gaz.

Aplicarea unui cîmp electromagnetic continuu se constată că produce perturbații, în momentul introducerii sale, în materialele în stare lichidă, în pulberi (caolin) și în mică măsură chiar în materiale solide cum este sticla de silice, la care fenomenul apare la cîmpuri mai mari. La caolin, la un cîmp de circa 40 Oe se produce chiar o schimbare de sens al curentului, care se menține și după suprimarea cîmpului electromagnetic.

În lumina ipotezelor făcute pentru explicarea fenomenului, acțiunea cîmpului magnetic apare justificată de schimbările mai mari sau mai mici pe care le determină în orientarea spinilor și indirect în polarizarea electrică a materiei.

Punctul Curie apare clar în diagramele endoelectrice la nichel și la fier și este urmat de schimbarea sensului curentului electric.

Asupra problemei influenței la diferite materiale a cîmpurilor magnetice de diferite intensități credem că vom reveni într-o lucrare ulterioară.

În studiile, în mare măsură cu caracter de orientare, de pînă acum am constatat existența fenomenelor endoelectrice la următoarele elemente : C, Na, K, Al, Si, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, I, Te, Pt, Au și Tu.

Avînd în vedere structura credem că cu excepția sulfului toate celelalte elemente în stare solidă sau lichidă la temperatura ordinară prezintă fenomene endoelectrice. Cercetările noastre de verificare a acestei păreri sînt în curs.

În ceea ce privește celelalte elemente cu puncte de lichefiere și solidificare sub 0°C credem că și ele prezintă în general fenomenul în stare solidă, lichidă și probabil pînă la o anumită temperatură și în stare de vapori.

Gazele nobile este posibil să nu prezinte fenomenul.

Dintre compușii chimici în stare solidă și lichidă credem că, exceptînd unii compuși organici în special cei cu simetrie ciclică, toți ceilalți prezintă fenomene endoelectrice.

Materialele nemetalifere în cristale unice, în pulberi, în mase policristaline, în stare amorfă, precum și în stare lichidă s-au dovedit a prezenta în genere fenomenul.

Printre materialele nemetalifere*) am constatat fenomenul la toate formele de silice, la silicați și la sarea de bucătărie. Sînt în curs cercetări asupra altor materiale.

Apa prezintă foarte accentuat fenomenul, ceea ce poate aduce unele contribuții în problema electricității atmosferice. Acidul tartric și sarea Seignette prezintă fenomenul, antracenul și parafina nu-l prezintă.

Cîmpul de cercetare este vast și ceea ce am menționat reprezintă numai un început și o exemplificare.

---

*) Rezultatele cercetărilor asupra unora din materialele nemetalifere care vor fi publicate în curînd, au fost comunicate de Ovidiu Bolgiu și Aurelia Dumitrescu în sesiunea științifică a Institutului politehnic din București la 27 octombrie 1958.

Pentru rolul pe care îl poate juca studiul curenților endoelectrici ca metodă de cercetarea materiei prezentăm în figura 11 diagrama unui aliaj Sn-Cd. Se remarcă net transformarea în stare solidă de la 130°C, punctul eutectic la 177°C și punctul lichidus la 206°C în perfectă concordanță cu diagrama de echilibru cunoscută.

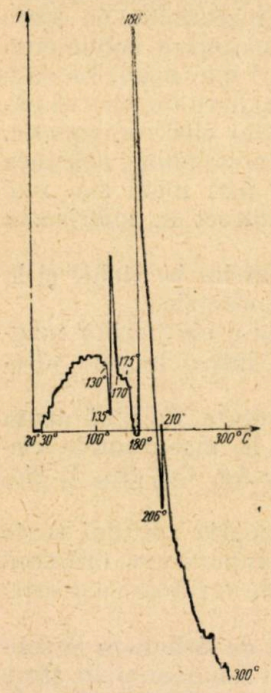


Fig. 11.—Diagrama curentului I produs de o prismă de 5/5/20 mm din aliaj Sn-Cd cu 85% Sn, în funcție de temperatură.

Conductori de tungsten la 10 mm distanță în aliaj în stare solidă și lichidă, în vid, nacelă de porțelan. Diagrama redusă la tipar de 2,44 ori. Un milimetru corespunde la $1{,}61.10^{-9}$A.

Existența unui efect electric de sens contrar imediat după cel corespunzător transformării în stare solidă (130—135°C) credem, că corespunde reacțiilor care duc la omogenizarea materialului abia după 170°C.

Efectul electric dintre eutectic și punctul lichidus marchează probabil reacțiile care au loc în acest interval între faza solidă și cea lichidă.

Se vede și în acest caz, că după punctul lichidus urmează o anomalie corespunzătoare probabil dispariției resturilor de structură asemănătoare celei din stare solidă și stabilirii unor legături diferite corespunzătoare stării lichide.

La numeroase aliaje studiate fenomenele sînt tot așa de clare și se poate deduce aportul pe care îl poate aduce metoda în studiul și precizarea unor diagrame de echilibru.

Pentru cercetarea stării lichide și a celei de vapori fenomenele endoelectrice apar ca unul dintre cele mai interesante mijloace de investigație.

Este greu deocamdată de întrevăzut rolul pe care îl vor avea aceste fenomene în precizarea aspectelor teoretice legate de conductibilitatea electrică, starea metalică, semiconducție și structura materiei în genere.

Corelația între fenomenele endoelectrice și fenomenele de emisie și absorbție, mai ales în domeniul infraroșului, întrevedem că poate duce la rezultate foarte interesante.

Unele aspecte practice din punct de vedere energetic nu sînt de neglijat.

În metrologie, în legătură cu precizia măsurării temperaturilor cu termocuple și eventual termometre cu rezistență, fenomenele endoelectrice vor trebui să fie luate în considerație alături de cele termoelectrice.

În lămurirea fenomenelor de transformare în stare solidă, așa cum am semnalat pentru tratamentele termice ale oțelurilor, studiul diagramelor endoelectrice va putea să aducă contribuții interesante.

În măsura posibilităților noastre și ale colaboratorilor noștri vom continua studiul diferitelor aspecte ale fenomenelor endoelectrice.

Primită la redacție la data de 7 septembrie 1959.

Laboratorul de materii prime al Institutului politehnic, București

Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НЕКОТОРЫХ ЕЩЕ НЕ ОТМЕЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Указывается, что твердое, жидкое или парообразное вещество путем нагрева всегда создает электрический ток определенного направления.

Существуют, однако, и материалы не создающие подобного тока. Установлено, что такие материалы имеют в общем симметричную циклическую структуру, как например сера, в твердом и жидком состояниях, антрацен и т.п. Порождаемый электрический ток изменяется с температурой, указывая на превращения, претерпеваемые материалом во время нагрева. Выявляются превращения в твердом состоянии, переход от твердого состояния в жидкое и, наконец, в парообразное состояние.

Выявляются также и превращения, значение которых еще не выяснено, причем некоторые превращения происходят в жидком или парообразном состоянии.

По-видимому, в парообразном состоянии электрический ток стремится к нулю в тот момент, когда пары переходят в состояние моноатомного газа.

Существование электрического тока приводит, в общем, к полярному распределению атомов или ионов в твердом, жидком или парообразном состояниях.

Приложение электромагнитного поля, даже продольного, оказывает определенное влияние на это явление.

Исследование этого явления продолжается.

Изменение тока в зависимости от состояния вещества позволяет исследование превращений, претерпеваемых этим веществом при изменении температуры. Установлено, что термическая обработка металлов и сплавов вызывает определенные перемены в кривой изменения создаваемого электрического тока, что позволяет применить это свойство при исследовании термообработки. Автор предлагает назвать это вновь открытое явление „эндоэлектрическим явлением".

В работе отмечается также роль „эндоэлектрического свойства" воды в образовании атмосферного электричества.

Эндоэлектрические явления играют, по-видимому, значительную роль в образовании теллуровых токов и земного магнитного поля.

Указывается возможность использования „эндоэлектрических свойств" в различных научных исследованиях и приводятся примеры из области металлургии и огнеупоров.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Принципиальная схема экспериментальных определений. S — палочки из исследуемого материала; P_t — платиновые проводники; c_1 и c — контакты между платиновой нитью и исследуемым материалом; f — безиндукционная электропечь с металлическим сопротивлением в виде двойной спирали и с регулируемой температурой; t — термопара для измерения температуры образца; mV — милливольтметр для измерения напряжения; G — оптический гальванометр.

Рис. 2. — Диаграмма силы электрического тока, создаваемого палочкой из кремнекислого стекла в зависимости от температуры. Чувствительность гальванометра $0{,}66.10^{-8}$ А/мм. На уменьшенной в 2,41 раза диаграмме рисунка 1 мм соответствует приблизительно $1{,}6.10^{-8}$ А.

Рис. 3. — Диаграмма силы электрического тока, создаваемого алюминиевой проволокой (⌀ 1 мм) в зависимости от температуры. Воспроизведена в натуральную величину. 1 мм = $0{,}66.10^{-9}$ А.

Рис. 4. — Диаграмма силы элекрического тока, создаваемого фарфоровой палочкой в зависимости от температуры. Запись с чувствительностью $0{,}66.10^{-8}$ А/мм. На диаграмме, уменьшенной в 1,9 раза 1 мм соответствует приблизительно $1{,}25{,}10^{-8}$ А. Платиновые проводники.

Рис. 5. — Диаграмма силы электрического тока, создаваемого оловянной призмой 5/5/20 мм в зависимости от температуры. Тунгстеновые проводники на расстоянии 10 мм в олове как в твердом, так и в жидком состоянии, в фарфоровой лодочке. 1 мм соответствует току $9{,}9.10^{-9}$ А в интервале от 20 до 255 °С, току $8{,}25.10^{-7}$ А в интервале от 255 до 715° и току $8{,}25.10^{-6}$ А в интервале температур от 715 до 960°С, а при охлаждении до 160°С. Нагрев в вакууме.

Рис. — 6. Диаграмма силы электрического тока, создаваемого кадмиевой призмой 5/5/20 мм, в зависимости от температуры. Тунгстеновые проводники на расстоянии 10 мм в твердом, жидком и парообразном кадмие, в фарфоровой лодочке. Нагрев в вакууме почти до состояния кипения, затем в закрытом пространстве; один миллиметр соответствует току $1{,}2.10^{-9}$ А в интервале температур от 20 до 345°, току $1{,}2.10^{-8}$ А в интервале 345—730°, току $1{,}81.10^{-8}$ А в интервале 730—800° и току $2{,}45.10^{-8}$ А в интервале от 805 до 950°С.

Рис. 7. — Диаграмма силы электрического тока в зависимости от температуры, создаваемого оловянным прутком, неравномерно нагреваемым до температуры кипения воды в течение 39 мин. и затем выдержанным в течение 78 мин. при температуре 100°. Тунгстеновые проводники. Диаграмма в натуральной величине. Чувствительность гальванометра $0{,}66.10^{-9}$ А/мм.

Рис. 8. — Диаграмма силы электрического тока, создаваемого монокристаллом каменной соли в зависимости от температуры. Платиновые проводники на расстоянии 10 мм. Диаграмма уменьшена в 1,41 раза; 1 мм на диаграмме соответствует току $0{,}98.10^{-8}$ А. Охлаждение со скоростью охлаждения печи от 730 до 560°С.

Рис. 9. — Диаграмма силы электрического тока, создаваемого единым кристаллом кварца из месторождения Капник в зависимости от температуры. Платиновые проводники на расстоянии 10 мм, диаметр кристалла 4 мм. Диаграмма уменьшена на рисунке в 2,5 раза; один миллиметр соответствует $1{,}65.10^{-9}$ А в интервале температур от 20 до 715 °С, току $3{,}3.10^{-9}$ А в интервале от 760 до 810°, току $4{,}95.10^{-9}$ А в интервале от 810 до 835° току $8{,}25.10^{-9}$ А в интервале от 835 до 865°, а также и при охлаждении.

Рис. 10. — Диаграмма силы электрического тока, создаваемого палочкой из электролитического никеля, отожженного в вакууме, в зависимости от температуры. Платиновые проводники на расстоянии 10 мм; диаметр прутка 4 мм; нагрев в вакууме. Диаграмма уменьшена на рисунке в 2,33 раза; один миллиметр соответствует току $1{,}65.10^{-9}$ А в интервале температур от 20 до 675° и току $3{,}3.10^{-9}$ А в интервале от 675 до 1 200°.

Рис. 11. — Диаграмма силы тока, создаваемого призмой размерами 5/5/20 мм из сплава Sn — Cd с 85 % — Sn, в зависимости от температуры. Тунгстеновые проводники на расстоянии 10 мм в твердом и жидком состоянии. Нагрев в вакууме в фарфоровой лодочке. Диаграмма уменьшена на рисунке в 2,44 раза; один миллиметр соответствует $1{,}61.10^{-9}$ А.

UTILISATION DANS LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE DE CERTAINES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE LA MATIÈRE, PAS ENCORE SIGNALÉES

RÉSUMÉ

L'auteur montre que la matière — solide, liquide ou à l'état de vapeur — produit, par chauffage, un courant électrique ayant toujours un sens déterminé. Il y a, d'autre part, des substances qui ne produisent pas un tel courant. On constate que ces substances ont, en général, une structure cyclique symétrique, tel, par exemple, le soufre à l'état solide et liquide, l'anthracène, etc.

Le courant électrique ainsi produit varie avec la température et indique les transformations que subit le matériel pendant le chauffage. On met ainsi en évidence les transformations à l'état solide, le passage de l'état solide à l'état liquide et le passage à l'état de vapeur.

L'auteur met aussi en évidence des transformations dont la signification n'est pas encore connue, et dont quelques-unes ont lieu à l'état liquide ou à l'état de vapeur.

A l'état de vapeur, il semble que le courant électrique tend vers zéro lorsque la vapeur passe à l'état de gaz monoatomique.

L'existence du courant électrique implique une distribution généralement polaire des atomes ou des ions à l'état solide, liquide ou de vapeur.

L'application d'un champ électromagnétique, même longitudinal, exerce sur le phénomène une influence dont l'étude se poursuit maintenant. La variation du courant en fonction de l'état de la matière permet d'étudier les transformations que subit cette matière en raison de la température. On constate que les traitements thermiques des métaux et des alliages déterminent, dans la courbe de variation du courant électrique produit, des changements qui pourront être utilisés à l'étude de ces traitements. L'auteur propose que ces phénomènes nouvellement découverts soient dénommés «phénomènes endoélectriques».

Le rôle probable de l'«endoélectricité» de l'eau dans la production de l'électricité atmosphérique est également signalé.

Outre cela, les phénomènes endoélectriques jouent probablement un rôle important dans la production des courants telluriques et du champ magnétique terrestre.

L'auteur relève les possibilités que l'«endoélectricité» offre aux divers domaines de recherches et fournit des exemples du domaine de la métallurgie et des matériaux réfractaires.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de principe des déterminations expérimentales.
s — Baguette du matériel à étudier; *Pl* — conducteurs de platine; *c* et c_1 — contacts entre les fils de platine et le matériel à étudier; *f* — four électrique sans induction, à résis-

tance métallique à double spire, avec réglage de la température ; *t* — thermocouple pour mesurer la température de l'échantillon ; mV—millivoltmètre pour mesurer la température ; *G* — galvanomètre à enregistrement optique.

Fig. 2. — Diagramme du courant électrique *I* produit par une baguette en verre de silice, en fonction de la température. Sensibilité du galvanomètre, $0{,}66.10^{-8}$ A/mm.

Sur le diagramme imprimé réduit de 2,41 fois, un millimètre représente env. $1{,}6.10^{-8}$ A.

Fig. 3. — Diagramme du courant électrique *I* produit par un fil d'aluminium (1 mm∅), en fonction de la température.

Diagramme reproduit en grandeur naturelle. L'échelle du courant : 1 mm = $= 0{,}66.10^{-9}$A.

Fig. 4. — Diagramme du courant électrique *I* produit par une baguette en porcelaine, en fonction de la température. Enregistrement avec la sensibilité de $0{,}66.10^{-8}$ A/mm. Sur le diagramme réduit de 1,9 fois, un millimètre correspond à env. $1{,}25.10^{-8}$ A. Conducteurs de platine.

Fig. 5. — Diagramme du courant électrique *I* produit par un prisme d'étain de 5 × × 5 × 20 mm, en fonction de la température.

Conducteurs de tungstène à 10 mm de distance dans l'étain, tant à l'état solide qu'à l'état liquide, en nacelle de porcelaine. Un millimètre correspond à un courant de $9{,}9.10^{-9}$A entre 20° et 255°C, à un courant de $8{,}25.10^{-7}$A entre 255° et 715°C, à un courant de $8{,}25.10^{-6}$A entre 715° et 960°C et au refroidissement jusqu'à 160°C. Chauffage dans le vide.

Fig. 6. — Diagramme du courant électrique *I* produit par un prisme de cadmium de 5 × 5 × 20 mm, en fonction de la température. Conducteurs en tungstène à 10 mm de distance dans le cadmium solide, liquide et à l'état de vapeur, en nacelle de porcelaine. Chauffage dans le vide jusqu'à proximité de l'ébullition, ensuite en espace fermé. Un millimètre correspond à un courant de $1{,}2.10^{-9}$A de 20° à 345°C, à un courant de $1{,}2.10^{-8}$A entre 345° et 730°C, à un courant de $1{,}81.10^{-8}$ A entre 730° et 800°C et à un courant de $2{,}42.10^{-8}$ A entre 805° et 950°C.

Fig. 7. — Diagramme du courant électrique *I*, en fonction de la température, produit par une baguette d'étain, non uniformément chauffée jusqu'à la température d'ébullition de l'eau pendant 39 minutes et maintenue ensuite pendant 78 minutes à 100°C. Conducteurs de tungstène.

Diagramme reproduit en grandeur naturelle. Sensibilité du galvanomètre, $0{,}66.10^{-9}$A/mm.

Fig. 8. — Diagramme du courant électrique *I*, en fonction de la température, produit par un monocristal de sel gemme. Conducteurs de platine à 10 mm de distance. Diagramme réduit de 1,41 fois. Un millimètre représente sur le diagramme un courant de $0{,}93.10^{-8}$A. Refroidissement à la vitesse de refroidissement du four de 730° à 560°C.

Fig. 9. — Diagramme du courant électrique *I*, en fonction de la température, produit par un monocristal de quartz de Capnic. Conducteurs de platine à 10 mm de distance. Diamètre du cristal, 4 mm. Diagramme imprimé réduit de 2,5 fois.

Un millimètre correspond à $1{,}65.10^{-9}$ A entre 20° et 715°C, à $3{,}3.10^{-9}$A entre 715° et 810°C, à $4{,}95.10^{-9}$A entre 810° et 835°C, à $8{,}25.10^{-9}$A entre 835° et 865°C ainsi que pendant le refroidissement.

Fig. 10. — Diagramme du courant électrique *I*, produit par une baguette de nickel électrolytique recuit dans le vide, en fonction de la température. Conducteurs de platine à 10 mm de distance. Diamètre de la baguette, 4 mm, dans le vide. Le diagramme imprimé est réduit de 2,33 fois. Un millimètre correspond à $1{,}65.10^{-9}$A entre 20° et 675°C et à $3{,}3.10^{-9}$A entre 675° et 1 200°C.

Fig. 11. — Diagramme du courant *I*, produit par un prisme de 5 × 5 × 20 mm en alliage de Sn-Cd à 85% Sn, en fonction de la température. Conducteurs de tungstène à 10 mm de distance dans l'alliage à l'état solide et liquide, dans le vide, nacelle en porcelaine. Diagramme imprimé réduit de 2,44 fois. Un millimètre correspond à $1{,}61.10^{-9}$ A.

BIBLIOGRAFIE

1. BETEHTIN A. G., *Curs de mineralogie*. Ed. tehnică, București, 1953.
2. HUME-ROTHERY W., *Atomic theory for students of Metallurgy*, The Institute of Metals, *4*, Grosvenor Gardens, London, S.W.1, 1955.
3. MEISSNER A., Die Naturwissenschaften, **17**, *2*, 25 (1929).

DESCOMPUNEREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎN OȚELUL ARC 3*)

DE

B. ROTENSTEIN și N. DRĂGAN

Deși studiată de timp relativ îndelungat, descompunerea izotermă a austenitei constituie și astăzi obiectul unor numeroase cercetări.

Astfel, sînt de remarcat studiile asupra particularităților microstructurale ale produselor austenitei descompuse în intervalul 700—400°C, în diferite oțeluri slab aliate, puse în evidență de Hultgrén și colaboratorii săi [1]. Aspecte teoretice ale transformării perlitice sînt expuse printre altele, în lucrările lui M. E. Blanter [2], R. F. Mehl [3], R. F. Mehl și W.C. Hagel [4] și R. I. Entin [5]. Transformările în intervalul perlitic au constituit obiectul unor lucrări cu privire la modul de formare a feritei proeutectoide [6], la unele particularități cinetice ale acestei transformări [7], la modul de formare a centrilor de cristalizare a perlitei [8], la influența elementelor de aliere asupra transformării eutectoide în oțel [9].

O deosebită atenție se acordă cercetării descompunerii austenitei în intervalul intermediar.

Astfel, R. I. Entin și L. I. Kogan, în lucrările lor, cercetează cinetica și modul de distribuție a carburilor [10] — [12]. S. A. Cotrell și T. Ko au studiat influența temperaturii de încălzire asupra formării izotermei a bainitei [13]. Kurdiumov și M. D. Perkas [14], F. E. Werner, B. L. Awerbach și M. Cohen [15] au determinat natura fazei inițiale în bainita inferioară. A. Rose și W. Peter [16], precum și L. I. Kogan și R. I. Entin [12] au studiat variația mărimii parametrului rețelei austenitei după transformarea bainitică, prin creșterea conținutului de carbon.

O concluzie importantă în ceea ce privește direcțiile de cercetare, care se degajă chiar și numai din cele cîteva lucrări menționate mai sus constă în faptul că problemei descompunerii izoterme a austenitei trebuie să i se acorde în continuare atenția necesară.

*) Prezentată în ședința de comunicări a Centrului de cercetări metalurgice la data de 25 aprilie 1959.

Dezvoltarea industriei constructoare de maşini şi creşterea continuă a producţiei de oţel impun efectuarea unor cercetări cît mai complete asupra transformării austenitei subrăcite.

MATERIALUL ŞI METODA CERCETĂRII

Drept obiect al cercetărilor noastre a servit oţelul slab aliat de marca Arc 3 (STAS 795—49), cu următoarea compoziţie chimică, % :

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
0,65	1,50	1,38	0,032	0,020	0,04	0,04	0,10

Alegerea acestui oţel a fost determinată atît de considerente practice, legate de utilizarea sa în industrie, cît şi de anumite conveniente experimentale şi anume : oţelul nu conţine elemente ce ar putea genera carburi stabile şi, totodată, are perioada de incubaţie, la temperaturi joase, destul de lungă, pentru a permite studiul influenţei menţinerii etajate a austenitei asupra descompunerii ei ulterioare. Rezultatele acestui studiu vor constitui obiectul unei comunicări viitoare.

Oţelul a fost elaborat în condiţii industriale, într-un cuptor Martin, la uzina metalurgică „Industria Sîrmei" din Cîmpia Turzii.

Pentru determinarea cineticii transformării izoterme a austenitei s-a folosit o metodă magnetică, completată cu studii microscopice.

Măsurătorile s-au efectuat la o instalaţie termomagnetică, anizometrul model Akulov, construită în acest scop. Instalaţia, a cărei schemă este redată în figura 1, cuprinde trei subansamble : electromagnetul, dispozitivul de transport al cuptoarelor cu băi şi dispozitivul mecanoelastic de suspendare a probei şi transmitere a indicaţiilor asupra poziţiei probei în cîmpul magnetic.

Cu ajutorul acestei instalaţii se poate determina cinetica transformării austenitei subrăcite, datorită variaţiei proporţionale a intensităţii de magnetizare la saturaţie a probei, paralel cu dezvoltarea acestei transformări [16], [17].

Pentru a se asigura magnetizarea la saturaţie a probei, s-a lucrat cu un cîmp de 3 000—3 500 Oe, care este suficient pentru saturarea probelor supuse cercetării.

Drept corpuri de probă s-au utilizat epruvete cu lungimea de 30 mm şi diametrul de 3 mm. Barele cu diametrul de 7,00 mm au fost iniţial supuse unei recoaceri de înmuiere la 650—700°C. Din ele s-au executat probe cu lungimea menţionată şi cu diametrul de 3,02—3,03 mm. Pentru omogenizare, probele au fost recoapte în vid la 1150°C, timp de 10 ore. După această operaţie, s-a eliminat de pe suprafaţa probelor un strat de 0,01—0,03 mm, obţinîndu-se astfel corpurile de probă cu care s-au efectuat experienţele. Prin analiză microscopică s-a constatat că la suprafaţa probelor nu a mai rămas nici o urmă de metal decarburat.

Ca probă etalon s-a folosit proba supusă cercetării, în stare recoaptă la temperaturi la care s-a studiat în continuare reacţia.

Tratamentele termice au fost efectuate în cuptoare cu băi metalice, în următoarele condiții : austenitizarea la 830°C, cu menținere de 10 min,

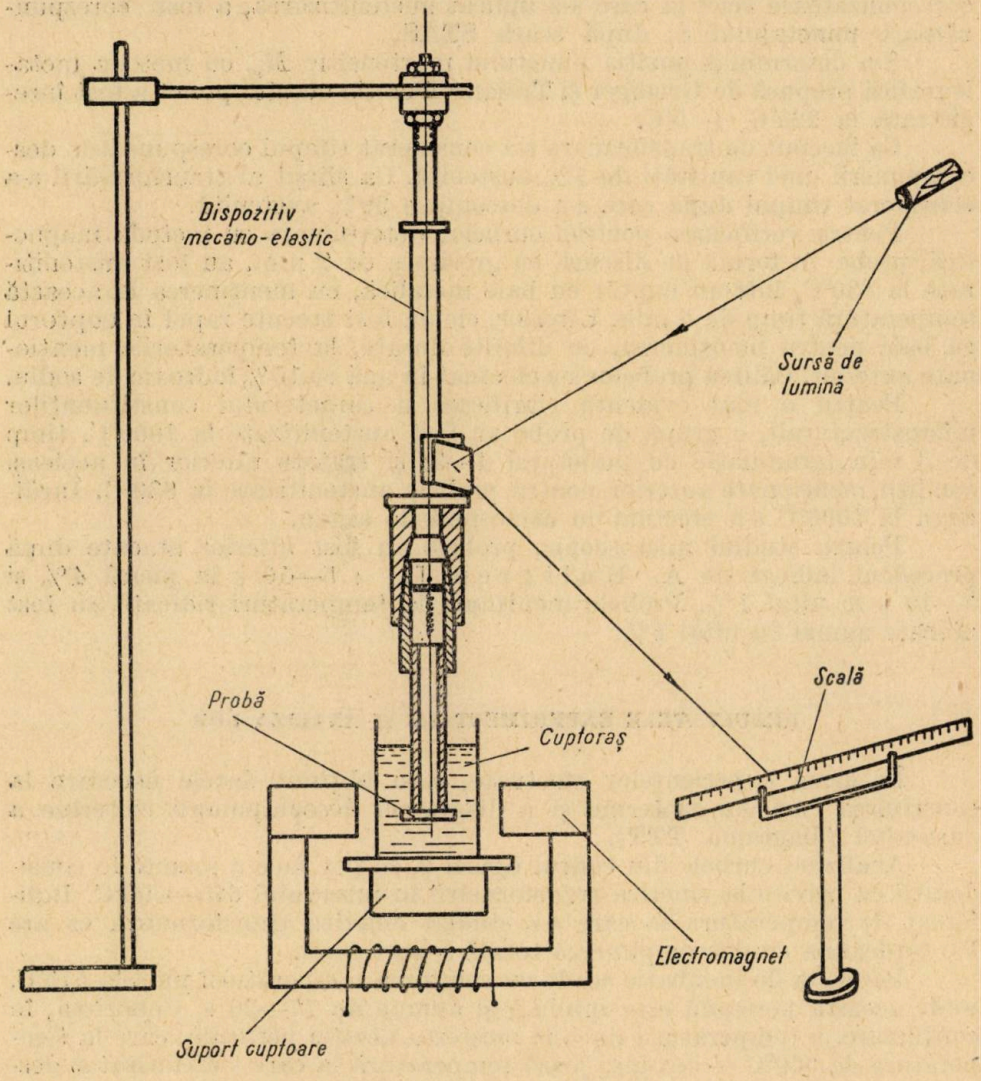


Fig. 1. — Schema instalației termomagnetice model Akulov.

după care proba era imediat trecută (în cel mult 2 s) în cuptorașul cu temperatura la care s-a menținut în continuare proba.

Temperatura de austenitizare a fost menținută cu o abatere de ±7°C, iar cea de menținere cu ±1,5°C.

După austenitizare, probele au fost menţinute la temperaturi cuprinse între 675 şi 250°C, din 25 în 25°C.

Mărimea grăuntelui austenitic, determinată pentru temperatura corespunzătoare celei la care s-a aplicat austenitizarea, a fost corespunzătoare punctajului 8, după scara STAS.

S-a determinat poziţia punctului martensitic M_s, cu metoda metalografică propusă de Greniger şi Troiano. Poziţia acestui punct a fost înregistrată la 225°C $\pm$ 5°C.

Ca început de transformare s-a considerat timpul corespunzător descompunerii unei cantităţi de 1% austenită. Ca sfîrşit al transformării s-a considerat timpul după care s-a descompus 99% austenită.

Pentru verificarea poziţiei curbelor determinate cu metoda magnetică, probe în formă de discuri, cu grosimea de 2 mm, au fost austenitizate la 830°C, într-un cuptor cu baie metalică, cu menţinerea la această temperatură timp de 5 min. Ulterior, ele au fost trecute rapid în cuptorul cu baie pentru menţinerea, cu diferite durate, la temperaturile menţionate anterior. Călirea probelor s-a efectuat în apă cu 10% hidroxid de sodiu.

Pentru o mai evidentă clarificare a caracterului constituenţilor microstructurali, o grupă de probe au fost austenitizate la 1000°C, timp de 5 min (granulaţie cu punctajul 4—5) şi tratate ulterior în aceleaşi condiţii, menţionate anterior pentru probele austenitizate la 830°C. Încălzirea la 1000°C s-a efectuat în atmosferă de argon.

Pentru studiul microscopic, probele au fost ulterior atacate după procedeul indicat de A. Hultgren [1] : 5—10 s în picral 4% şi 5—10 s în nital 1%. Probele menţinute la temperaturi ridicate au fost atacate numai cu nital 1%.

REZULTATELE EXPERIMENTALE ŞI ANALIZA LOR

În urma experienţelor efectuate, s-au obţinut datele necesare la construirea curbelor izoterme şi a diagramei descompunerii izoterme a austenitei (diagrama TTT).

Analizînd curbele din cadrul figurii 2, se pot face o seamă de consideraţii cu privire la cinetica transformării în intervalul 675—500°C. Indiferent de temperatura la care s-a studiat cinetica transformării, ea are loc totdeauna cu descompunerea totală a austenitei.

Perioada de incubaţie scade cu coborîrea temperaturii pînă la 575°C, unde această perioadă este minimă şi anume de 17—20 s. Coborîrea, în continuare, a temperaturii duce la creşterea acestei perioade, care la temperatura de 500°C — cea mai joasă temperatură la care s-a constatat descompunerea izotermă totală a austenitei — ajunge la 125—135 s.

Analiza microscopică a probelor tratate la temperaturile de 600 şi 675°C a arătat că la marginile grăunţilor de austenită se formează o reţea discontinuă de ferită. Astfel, la temperatura de 600°C, un asemenea început slab de reţea a apărut după menţinerea probei timp de 15 s. Pe cale magnetică, începutul transformării s-a apreciat la 20 s, la care s-a determinat formarea unei cantităţi de 1% fază feromagnetică.

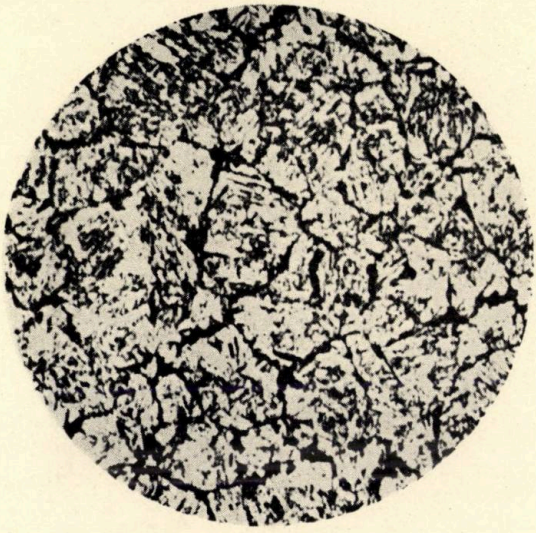


Fig. 3. — Micrografia probei austenitizate la 830°C, menţinută la 500°C timp de 150 s şi răcită în apă. × 500.

Probele menținute la 500°C prezintă, după 150 s, o rețea fină de perlită la marginile grăunților de austenită, ceea ce indică începutul transformării după acest timp de menținere (fig. 3).

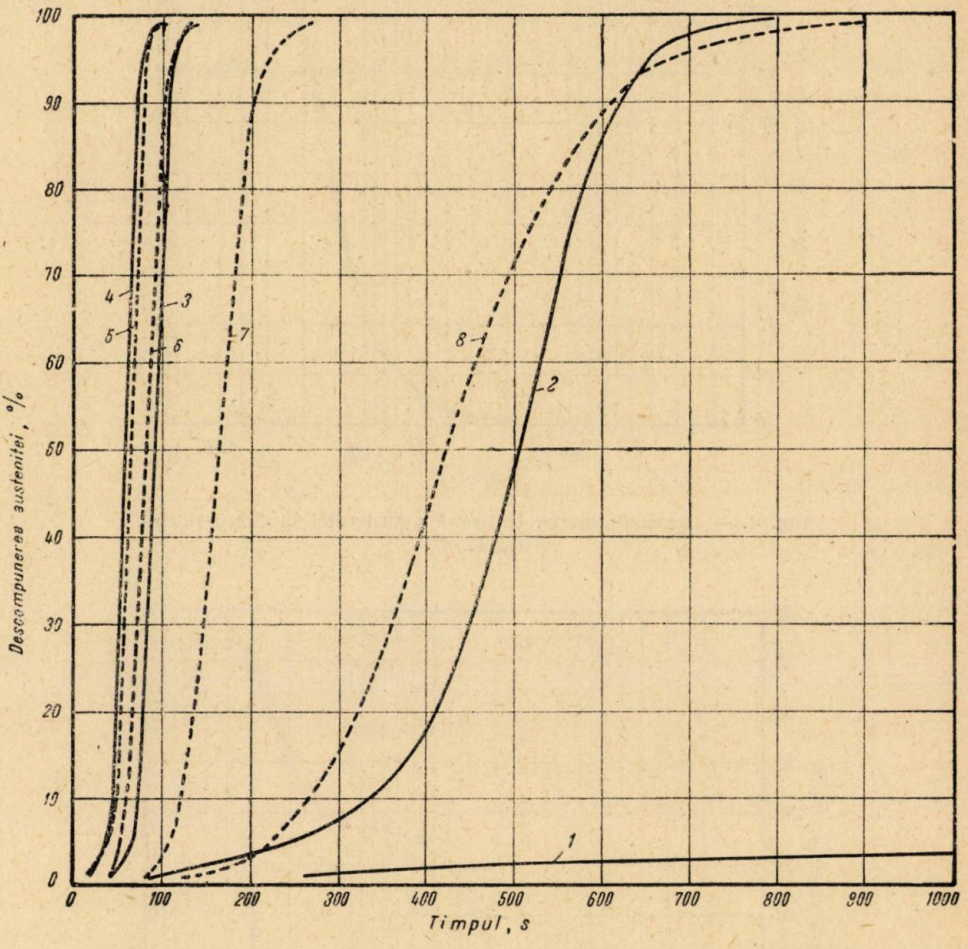


Fig. 2. — Descompunerea izotermă a austenitei în intervalul perlitic.
1 — 675°C; *2* — 650°C; *3* — 625°C; *4* — 600°C; *5* — 575°C; *6* — 550°C; *7* — 525°C; *8* — 500°C.

Coborîrea temperaturii de menținere a austenitei subrăcite determină apariția unui mod deosebit de transformare a austenitei. La temperaturi cuprinse între 485 și 250°C, curbele cinetice fie că sînt formate din două bucle, fie că reprezintă transformarea incompletă a austenitei, chiar după menținieri îndelungate.

În figura 4 se prezintă curba transformării izoterme a austenitei la temperatura de 475°C.

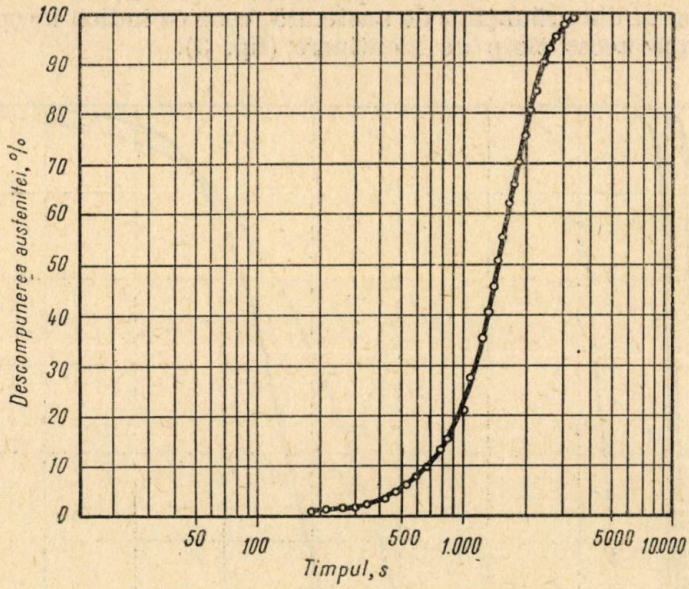


Fig. 4. — Descompunerea izotermă a austenitei la temperatura de 475°C.

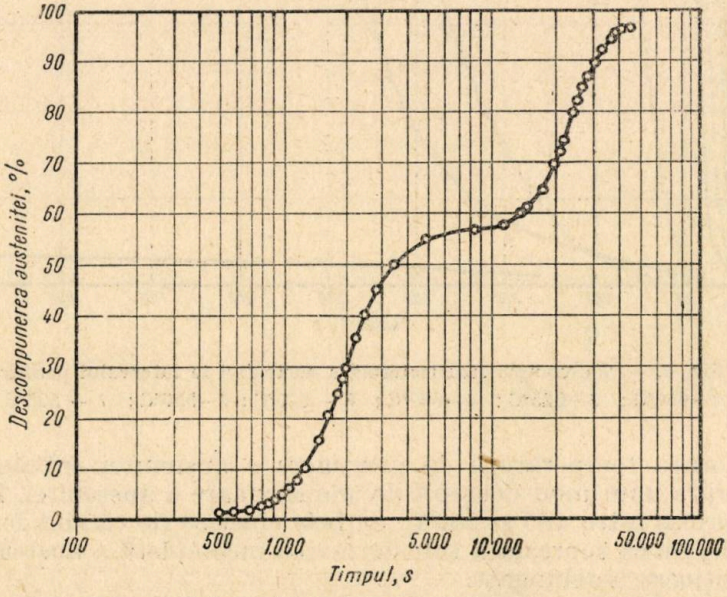


Fig. 5. — Descompunerea izotermă a austenitei la temperatura de 350°C.

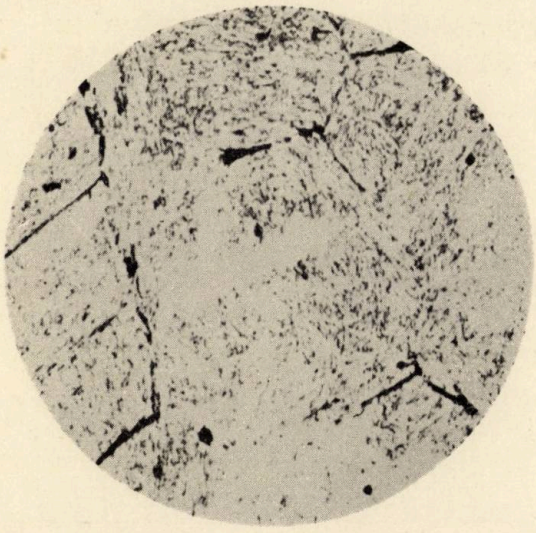


Fig. 6. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menținute la 485°C timp de 480 s și răcite în apă. × 500.

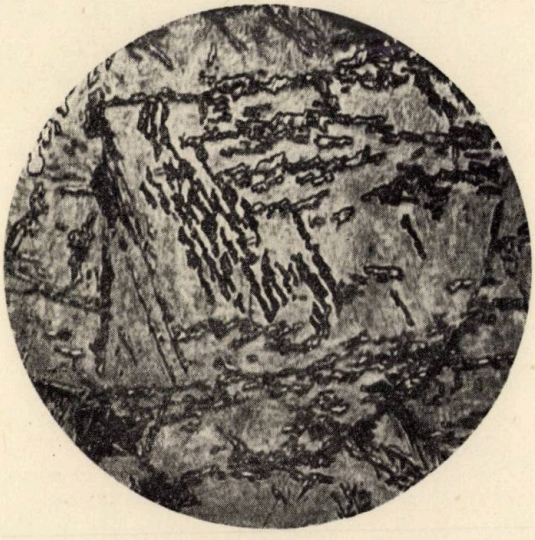


Fig. 7. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menținute la 485°C timp de 1200 s și răcite în apă. × 500.

Transformarea decurge pînă la epuizarea totală a austenitei, cu o viteză relativ destul de mare. Totuși, după cum vom vedea, rezultatul final al transformării nu este bainita, ci perlita, sau ambii constituenți.

Cu coborîrea temperaturii de menținere, pe lîngă modificarea corespunzătoare a perioadei de incubație, se observă un fapt deosebit de interesant : treptat apare tot mai accentuată trecerea de la o buclă a curbei la a doua. Această trecere apare pentru prima oară evidentă în jurul temperaturii de 450°C. Din modul de dezvoltare a transformării reiese clar că au loc două tipuri de reacții, prima — bainitică, iar a doua, perlitică. O dată cu apariția celei de-a doua reacții mai rămîne totodată și o cantitate de austenită, de cel mult 10%, care nu se transformă chiar și după mențineri destul de lungi.

În figura 5 se arată curba reacției la 350°C, care prezintă o asemenea cinetică de transformare izotermă a austenitei subrăcite.

Studiul microscopic al probelor austenitizate la 830°C și menținute la diferite temperaturi între 485 și 350°C ne permite să obținem un material prețios, care ne ajută la interpretarea fenomenelor observate.

La 485°C în microstructura probelor austenitizate la 830°C, se observă apariția inițială a bainitei și formarea finală a perlitei.

După 200 s la 485°C, la limitele grăunților de austenită apare o rețea fină de bainită. Cantitatea de bainită crește în proba menținută la aceeași temperatură timp de 300 s. Perlita, care apare deja la 700 s, are un contur neregulat, dantelat și cu intrînduri de ferită, similară structurii Widmanstätten.

După o menținere de 200 s la 485°C, la limitele grăunților de austenită din proba austenitizată la 1000°C se formează un constituent fin, sub formă de globule, care se atacă destul de intens. În cadrul acestui timp de menținere, transformarea abia a început.

După menținere timp de 480 s, limitele grăunților de austenită încep a fi destul de bine conturate de constituentul în dezvoltare — bainită superioară (fig. 6).

După aceeași austenitizare, la 1000°C, menținerea probelor la 485°C timp de 1200 s conduce la formarea, pe lîngă a constituentului la marginea grăunților, și a bainitei superioare, în interiorul acestora, alcătuită din globule dispuse sub formă de benzi în acest spațiu (fig. 7).

Creșterea duratei de menținere la această temperatură pînă la 3 600 s determină modificarea sensibilă a microstructurii. Bainita a dispărut și microstructura se prezintă alcătuită din perlită foarte fină și martensită (fig. 8).

Austenitizarea fiind efectuată la 1000°C, se pare că începutul și sfîrșitul transformării sînt puțin modificate, ceea ce explică prezența martensitei în proba menținută timp de 3600 s la 485°C.

Mărimea perioadei de incubație, stabilită cu metoda magnetică, la probele menținute la 475°C este confirmată și de studiile microscopice.

După 120 s, în proba austenitizată la 830°C apar produse bainitice la limitele grăunților, fără a forma o rețea continuă. Ele se formează și în interiorul acestor grăunți.

După austenitizarea la 1000°C, probele menţinute timp de 3600 s au microstructura formată dintr-o cantitate mare de perlită, bainită şi martensită (fig. 9).

La 450°C, primele produse ale transformării, în probele austenitizate la 830°C, se constată după o menţinere de 120 s. Bainita apare la limitele grăunţilor, sub formă de ace foarte fine, tinzînd să formeze o reţea în jurul grăunţilor de austenită. Asemenea produse se observă rar şi în interiorul grăunţilor.

La probele austenitizate la 1000°C, după 150 s de menţinere, se constată apariţia primelor ace de bainită. Pachete de benzi, separate între ele, şi ace lungi de bainită superioară se constată după o menţinere de 320 s (fig. 10).

După o menţinere de o oră la această temperatură, microstructura probei austenitizate la 1000°C este alcătuită din bainită şi perlită foarte fină la limitele grăunţilor de martensită.

La 400°C, reacţia începe după o perioadă de incubaţie de 180—200 s. În microstructură, se observă că, după austenitizarea la 830°C şi menţinerea la 400°C timp de 200 s, la limitele grăunţilor de austenită apar rar ace de bainită.

După o menţinere de 2 ore a probei austenitizate la 1000°C, microstructura este alcătuită din perlită foarte fină, la limitele grăunţilor de austenită, bainită şi austenită reziduală.

Studiile microscopice efectuate asupra probelor austenitizate la 830°C şi menţinute la 350°C timp de 500 s arată prezenţa cu totul izolată a unor benzi de bainită superioară (fig. 11).

Cinetica descompunerii izoterme a austenitei la temperaturi cuprinse între 337 şi 250°C are un caracter deosebit. Curbele cinetice sînt constituite dintr-o singură buclă.

În acest interval, începutul transformării este excepţional de mult întîrziat. După terminarea transformării, mai rămîne o cantitate apreciabilă de austenită reziduală.

La 337°C perioada de incubaţie este de 600 s, adică cu 200 s mai mare ca la 350°C. Reacţia se termină cu transformarea abia a unei cantităţi de 60% austenită. Menţinerea în stadiul final al reacţiei timp de mai bine de 15 000 s nu determină reluarea descompunerii. În acest timp se mai transformă doar 1—2% austenită (fig. 12).

Coborîrea temperaturii de menţinere determină micşorarea perioadei de incubaţie, care trece printr-un minim între 350 şi 325°C. În continuare, perioada de incubaţie creşte, ajungînd, la 250°C, la o valoare mai mare de 1000 s (fig. 13).

În intervalul dintre 337 şi 250°C, cantitatea de austenită reziduală se micşorează treptat, reducîndu-se doar la cîteva procente la 250°C.

După menţinerea de 600 s la 337°C a probei austenitizate la 830°C, apar primele produse ale transformării (fig. 14).

În figura 15 se prezintă microstructura probei austenitizate la 1000°C şi menţinute timp de 700 s la 337°C. Se poate observa prezenţa bainitei superioare şi a celei inferioare.

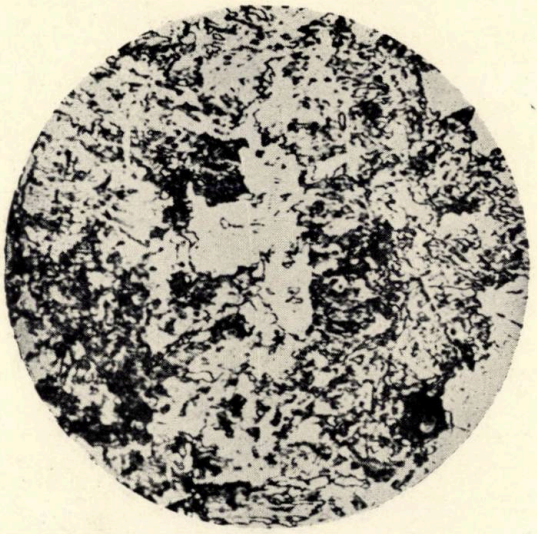


Fig. 8. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menţinute la 485°C timp de 3600 s şi răcite în apă. × 500.

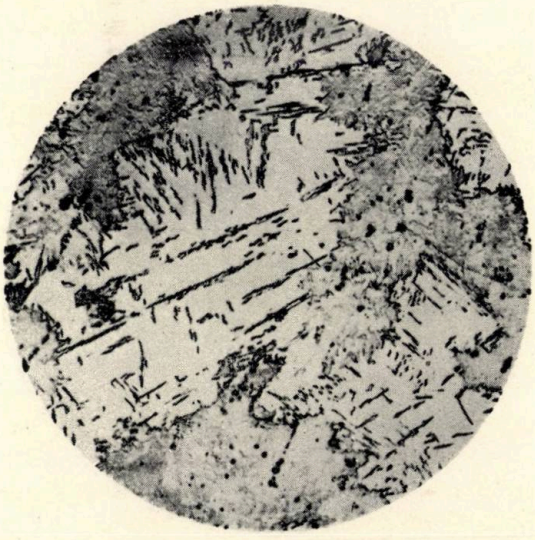


Fig. 9. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menţinute la 475°C timp de 3600 s şi răcite în apă. × 300.

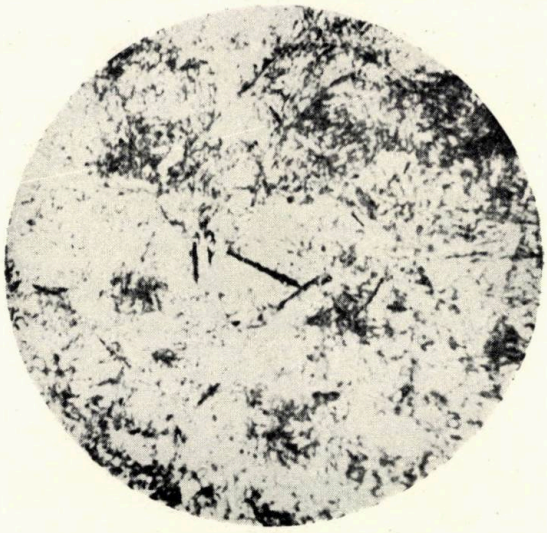


Fig. 10. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menținute la 450°C, timp de 320 s și răcite în apă. × 500.

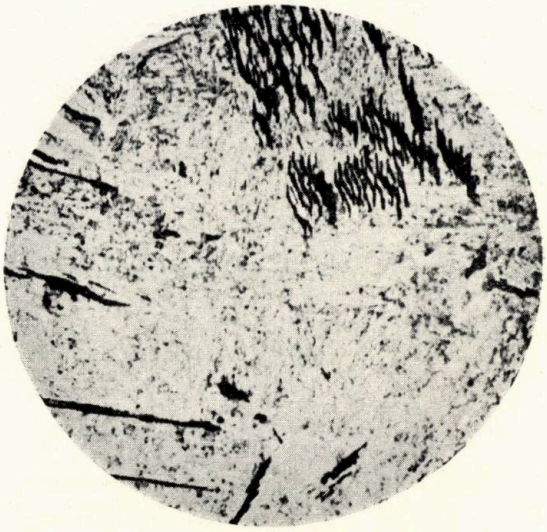


Fig. 11. — Micrografia probei austenitizate la 830°C, menținute la 350°C timp de 500 s și răcite în apă. × 500.

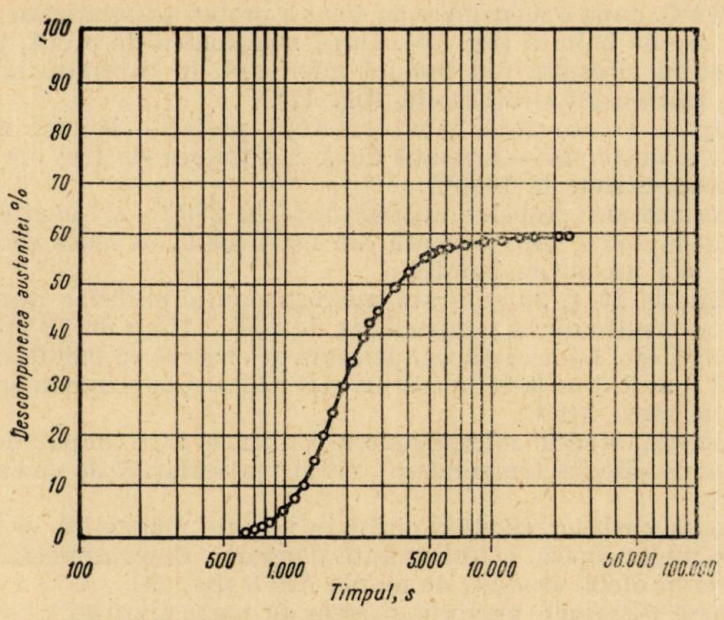


Fig. 12. — Descompunerea izotermă a austenitei la temperatura de 337°C.

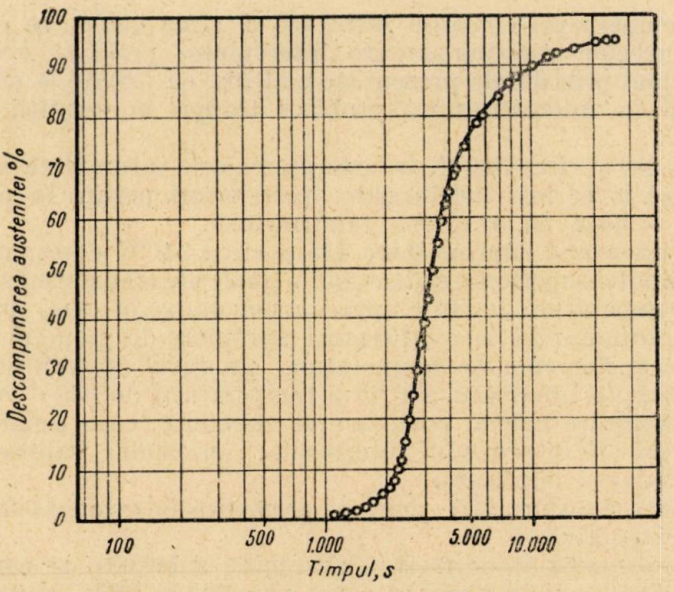


Fig. 13. — Descompunerea izotermă a austenitei la temperatura de 250°C.

La 300°C, după o menţinere de 400 s a probei austenitizate la 830°C, apar deja ace de bainită (fig. 16). După menţinerea de o oră, proba are microstructura alcătuită din bainită inferioară, în cantitate masivă, cu fondul de martensită şi austenită (fig. 17).

În figura 18 se arată microstructura probei — bainită inferioară, martensită şi austenită — formată după menţinerea de trei ore la 300°C a probei austenitizate la 1000°C.

Microstructura probelor austenitizate la 830°C şi menţinute ulterior 15 min la 250°C este formată din martensită, în masa căreia apare foarte rar cîte un ac de bainită.

În figurile 19 şi 20 se arată microstructura probelor austenitizate la 1000°C şi menţinute la temperatura de 250°C timp de 15 min şi, respectiv, de trei ore. La această temperatură se observă că bainita inferioară apare mult mai fină ca la temperaturi mai ridicate, cuprinse în acest interval, pînă la circa 340°C.

În general, studiul microscopic a confirmat atît timpul de început al reacţiilor la diferite temperaturi, cît şi particularităţile cinetice corespunzătoare.

Pe baza curbelor cinetice obţinute pe cale magnetică şi verificate cu metoda microscopică, a fost trasată diagrama descompunerii izoterme a austenitei în oţelul studiat, de marca Arc 3 (fig. 21).

Această diagramă prezintă o serie de particularităţi.

În intervalul de temperaturi pînă la 485°C, descompunerea izotermă a austenitei conduce la formarea perlitei. La temperaturi mai ridicate de cotul superior al acestui interval apare iniţial ferita, în cantitate foarte limitată.

La temperaturi cuprinse între 485 şi circa 450°C se constată prelungirea curbelor corespunzătoare intervalului perlitic. Acest fapt se explică tocmai prin datele prezentate mai sus, cu privire la cinetica transformării şi la microstructura probelor tratate în condiţii corespunzătoare.

Între 400 şi circa 340°C, transformarea este incompletă şi după menţineri din ce în ce mai îndelungate apare totuşi perlita în cantitate tot mai mică o dată cu scăderea temperaturii.

Deci intervalul cuprins între 485 şi circa 340°C corespunde formării iniţiale a bainitei superioare şi, în stadiile finale ale transformării, a perlitei.

Sub temperatura de 340°C apare un nou domeniu care, după cum am văzut, se continuă pînă la temperaturi apropiate de punctul martensitic.

În acest domeniu de temperaturi, produsul descompunerii austenitei este bainita inferioară. În jurul temperaturii de 340°C se constată o zonă de stabilitate mărită a austenitei subrăcite, care separă parcă cele două domenii ale intervalului intermediar : domeniul bainitei superioare de cel al bainitei inferioare.

Sfîrşitul transformării pune de asemenea în evidenţă trecerile între domeniile respective.

Transformarea incompletă a austenitei subrăcite se constată într-o zonă superioară, cuprinsă aproximativ între 450 şi 425°C, şi mai ales într-o a doua zonă situată între 350 şi 325°C.

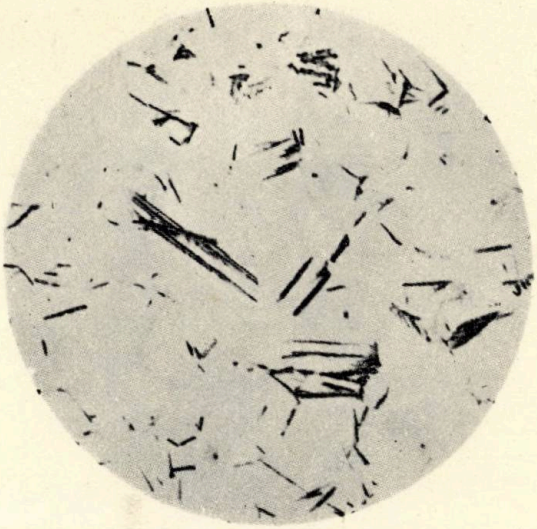


Fig. 14. — Micrografia probei austenitizate la 830°C, menţinute la 337°C timp de 600 s şi răcite în apă. × 500.

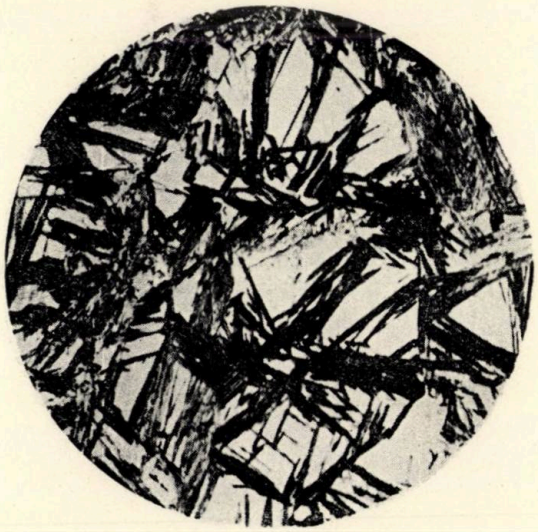


Fig. 15. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menţinute la 337°C timp de 700 s şi răcite în apă. × 500.

Fig. 16. — Micrografia probei austenitizate la 830°C, menținute la 300°C timp de 400 s și răcite în apă. × 500.

Fig. 17. — Micrografia probei austenitizate la 830°C, menținute la 300°C timp de 3600 s și răcite în apă. × 500.

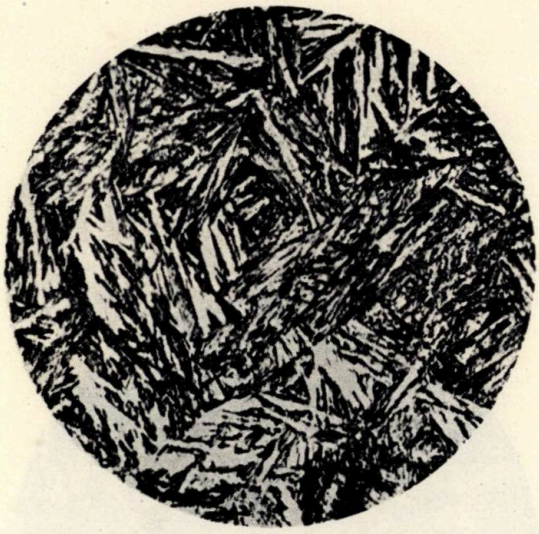


Fig. 18. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menținute la 300°C timp de trei ore și răcite în apă. × 500.

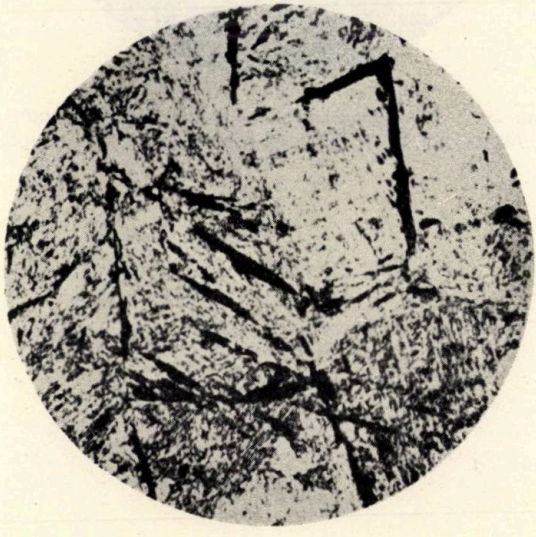


Fig. 19. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menținute la 250°C timp de 900 s și răcite în apă. × 500.

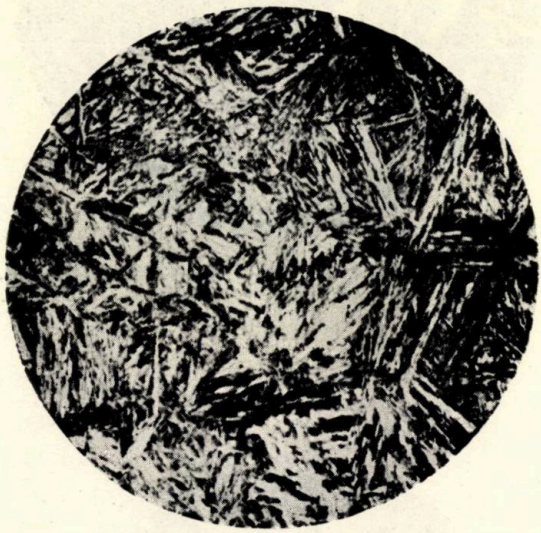


Fig. 20. — Micrografia probei austenitizate la 1000°C, menţinute la 250°C timp de trei ore şi răcite în apă. × 500.

Dacă prima zonă a fost de mult constatată și atribuită trecerii de la mecanismul transformării perlitice la cel al transformării bainitice, despre

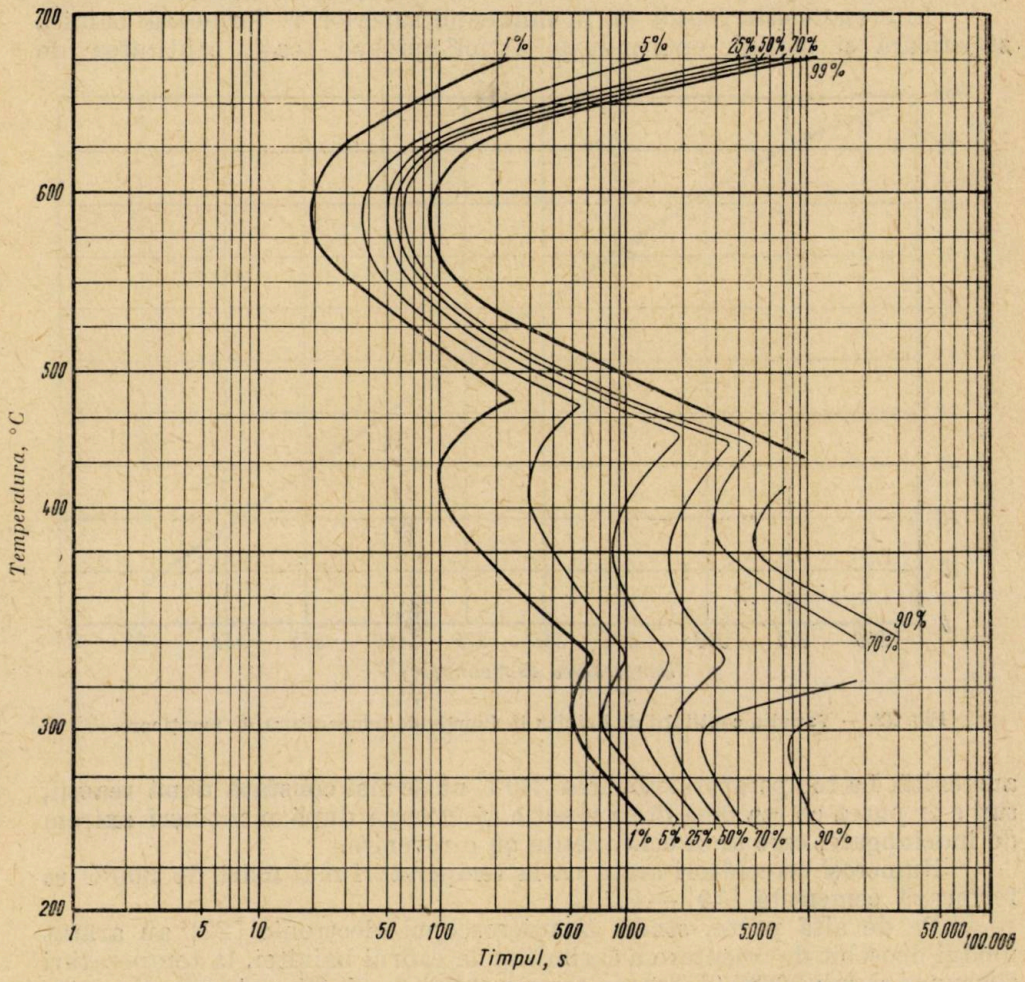


Fig. 21. — Diagrama descompunerii izoterme a austenitei în oțelul Arc 3.

existența celei de-a doua zone de stabilitate a austenitei pare-se că nu s-a semnalat încă în literatură.

Cele două intervale menționate ale transformării bainitice, între 485 și 250°C, au comună formarea bainitei. Cantitatea de bainită crește treptat cu micșorarea temperaturii între cele două limite.

Variația cantității de bainită în funcție de temperatură, reprezentată grafic, apare liniară (fig. 22). Acest fapt este deja indicat în numeroase cercetări.

Prelungirea dreptei spre limita temperaturilor superioare ne permite să stabilim punctul B_s de început al reacţiei bainitice. Acest punct, pentru oţelul nostru, este situat în jurul temperaturii de 490°C.

Interesant este faptul că, în domeniul superior se formează bainită superioară şi perlită, epuizîndu-se astfel aproape toată cantitatea de

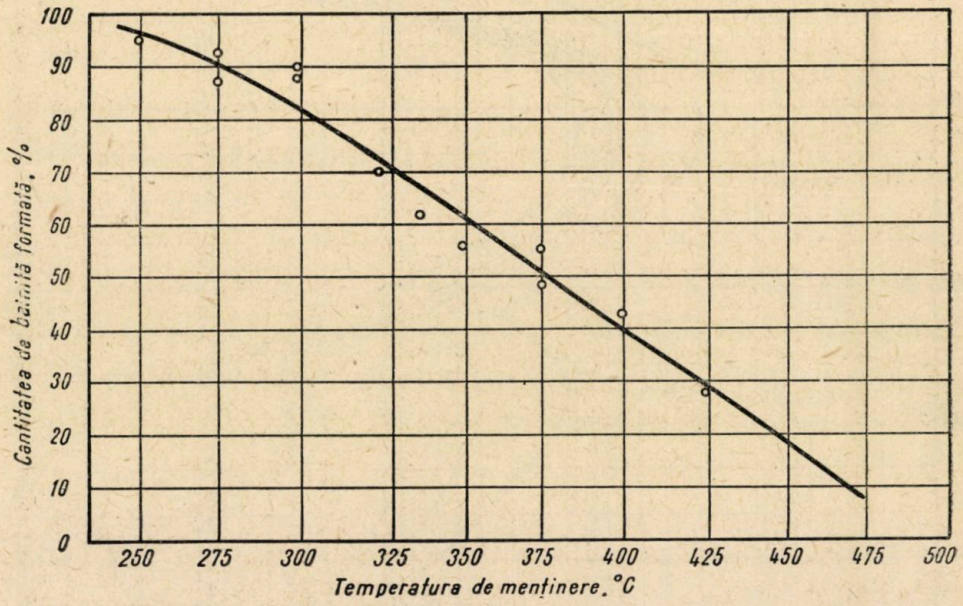


Fig. 22. — Variaţia cantităţii de bainită în funcţie de temperatura de menţinere.

austenită. La temperaturi sub circa 340°C nu se mai constată două reacţii, sau s-ar putea ca cea de-a doua reacţie să înceapă după menţineri extrem de îndelungate, care ar fi echivalente cu o revenire.

Numeroşi cercetători arată că la temperaturi mai mari de 300°C se formează cementită [19] — [21].

Pe de altă parte, studii la microscopul electronic [22] au arătat modul deosebit de orientare a carburilor în cadrul bainitei, la temperaturi deasupra şi sub 320°C (deasupra temperaturii de 320°C carburile din interiorul bainitei sînt mari şi orientate paralel cu axa lungă a nodulelor, iar sub această temperatură ele sînt foarte fine şi dispuse oblic faţă de această axă).

G. V. Kurdiumov şi M. O. Perkas au arătat că, în monocristale de oţel cu 1,0—1,2%C şi 1,4%Cr sau 2%Mo, faza α formată ceva mai sus de M_s are reţeaua cristalografică tetragonală [14]. La temperaturi mai joase de 300°C, după S. G. Fletchner şi M. Cohen, se formează o carbură, denumită carbură ε, cu compoziţie chimică deosebită de cea a cementitei [24]. Formarea carburii ε a fost confirmată şi prin difracţie electronică, aşa cum arată A. E. Austin şi

C. M. Schwartz [21]. Lucrări recente au arătat existența unui punct critic la temperatura de circa 350°C, pentru diferite oțeluri și aliaje Fe-C [25], [26].

Punctul a fost constatat atît cu metoda dilatometrică și colorimetrică [25], cît și cu metoda determinării variației rezistivității în funcție de temperatură [26]. În ambele lucrări [25], [26] calculele termodinamice confirmă existența celor două domenii ale intervalului intermediar, pe baza determinării energiilor de activare ale difuziunii carbonului în domeniul superior și inferior ale intervalului intermediar.

Remarcăm, de asemenea, punctul lui Sirovich [27] pus în evidență prin metoda spectrelor de temperatură, sugerînd posibilitatea existenței unei modificări a stării energetice la limita structurii atomice a fierului [28].

În cercetările noastre, efectuate asupra oțelului conținînd 0,65%C, 1,38%Si și 1,5%Mn, se constată pe cale magnetică și microscopică un asemenea punct critic, de trecere de la domeniul bainitei superioare la cel al bainitei inferioare.

Prezența acestui punct critic poate fi atribuită atît modului diferit de separare a carburilor, de difuziune a carbonului în austenită sau în ferită, cu formarea în domeniul bainitei inferioare a carburii ε, precum și eventual unei modificări la limita structurii atomice a fierului. Pentru lămurirea acestei probleme sînt necesare cercetări în continuare.

CONCLUZII

Cercetările efectuate asupra oțelului Arc 3 ne permit să stabilim următoarele :

1. În intervalul perlitic cinetica transformării prezintă particularitățile obișnuite ale reacției izoterme la aceste temperaturi.

2. Intervalul intermediar prezintă două domenii distincte ale transformării :

a) domeniul superior în care transformarea conduce la formarea bainitei superioare și a perlitei, curbele cinetice pentru temperaturi cuprinse între 450 și 350°C fiind formate din două bucle corespunzătoare reacțiilor de formare a acestor constituenți ; în acest domeniu, formarea perlitei determină epuizarea aproape completă a austenitei subrăcite ;

b) domeniul inferior în care descompunerea austenitei duce la formarea bainitei inferioare.

3. S-a pus în evidență existența unui punct critic pe curba de început de transformare, situat la temperatura de circa 340°C, punct indicînd stabilitatea mărită la transformare a austenitei subrăcite în această zonă de temperaturi.

4. Corespunzător acestui punct, există o zonă de temperaturi, între 325 și 350°C, în care transformarea, după menținere îndelungate, nu afectează mai mult de circa 60% din volumul inițial al austenitei.

5. Studiile efectuate ne-au permis trasarea diagramei descompunerii izoterme a austenitei pentru oțelul Arc 3 la temperaturi cuprinse între A_{r1} și M_s.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АУСТЕНИТА В ПРУЖИННО-РЕССОРНОЙ СТАЛИ ARC 3

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе описывается исследование изотермического распада аустенита в стали Arc 3 (по румынскому стандарту STAS 795—49). Образцы длиной 30 мм и диаметром 3 мм изготовлялись из прутков, полученных из плавки следующего химического состава: 0,65 %C, 1,50 % Mn и 1,38 % Si. Заготовки диаметром на 0,02—0,03 мм больше окончательных образцов подвергались предварительной гомогенизации в вакууме при температуре 1 150°C, с выдержкой в течение 10 ч., после чего доводились до окончательного размера диаметра.

Определение кинетики изотермического распада производилось термомагнитным методом. С этой целью была построена соответствующая установка — анизометр Акулова, позволяющая исследовать превращения в магнитном поле 3 000—3 500 э. Контроль результатов магнитных измерений производился микроскопическим методом с использованием круглообразных образцов, толщиной 2 мм.

Аустенитизация магнитных образцов производилась при температуре 830 $\pm$ 7°C, а образцов для микроскопического анализа как при этой температуре, так и при 1 000 $\pm$ 10° C. Аустенитизация при более высокой температуре была принята для более точного выявления продуктов превращения. Микроскопические исследования подтверждали результаты исследований термомагнитным методом.

Проведенные исследования позволили установить существование некоторых особенностей превращения аустенита в промежуточном (бейнитном) интервале, недавно отмеченным на других сталях в работах других исследователей. Этот интервал, в случае исследуемой нами стали, показывает две ясно различные области превращения. Область, находящаяся примерно в интервале 490—340°C, соответствует образованию верхнего бейнита и перлита, причем кинетические диаграммы температур в интервале примерно от 450 до 350°C представлены двумя кривыми, соответствующими реакциям образования этих составляющих. В этой области конечное образование перлита вызывает почти полный распад переохлажденного аустенита. В области ниже 340°C распад аустенита вызывает образование нижнего бейнита.

Было выявлено существование критической точки на кривой начала превращения, указывающей на повышенную устойчивость к превращению переохлажденного аустенита в этой температурной зоне. Эта точка расположена вблизи температуры 340°C. Соответственно этой точке существует зона температур в интервале 325—350°C, в которой после долгой выдержки превращение затрагивает, в случае исследуемой стали, не более 60 % от исходного количества аустенита. Что касается перлитного интервала, кинетика превращения показывает обычные явления изотермической реакции при этих температурах.

Проведенные исследования позволили построить диаграмму изотермического распада аустенита для стали Arc 3 при температурах, находящихся примерно между Ar_1 и Ms.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Схема термомагнитной установки Акулова.

Рис. 2. — Изотермический распад аустенита в перлитном интервале: 1 — 675°С; 2 — 650°С; 3 — 625°С; 4 — 600°С; 5 — 575°С; 6 — 550°С; 7 — 525°С; 8 — 500°С.

Рис. 3. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 830°С, выдержанного при 500°С в течение 150 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 4. — Изотермический распад аустенита при температуре 475°С.

Рис. 5. — Изотермический распад аустенита при температуре 350°С.

Рис. 6. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 485°С в течение 480 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 7. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 485°С в течение 1 200 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 8. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 485°С в течение 3 600 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 9. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 475°С в течение 3 600 сек. с последующим охлаждением в воде. × 300.

Рис. 10. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 450°С в течение 320 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 11. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 830°С, выдержанного при 350°С в течение 500 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 12. — Изотермический распад аустенита при температуре 337°С.

Рис. 13. — Изотермический распад аустенита при температуре 250°С.

Рис. 14. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 830°С, выдержанного при 337°С в течение 600 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 15. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 337°С в течение 700 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 16. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 830°С, выдержанного при 300°С в течение 400 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 17 — Микроструктура образца, аустенитизированного при 830°С, выдержанного при 300°С в течение 3 600 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 18. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 300°С в течение 3 часов с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 19. — Микроструктура образца, аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 250°С в течение 900 сек. с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 20. — Микроструктура образца аустенитизированного при 1 000°С, выдержанного при 250°С в течение 3 часов с последующим охлаждением в воде. × 500.

Рис. 21. — Диаграмма изотермического распада аустенита в стали ARC 3.

Рис. 22. — Зависимость количества изотермически образованного бейнита от температуры выдержки.

DÉCOMPOSITION ISOTHERME DE L'AUSTÉNITE DANS L'ACIER ARC 3

RÉSUMÉ

Les auteurs rendent compte dans le présent travail des recherches qu'ils ont entreprises sur la décomposition isotherme de l'austénite, dans l'acier ARC 3 (selon le standard roumain STAS 795—49). Les échantillons, ayant 30 mm de long et 3 mm de diamètre, ont été tirés de barres provenant d'une charge ayant la composition chimique: 0,65% C, 1,50% Mn

et 1,38% Si. Les échantillons, dont le diamètre dépassait de 0,02 à 0,03 mm le diamètre fi al, ont été homogénéisés au préalable dans le vide, à 1150° C pendant 10 h, et ramenés ensuite au diamètre final.

En vue d'établir la cinétique de la décomposition isotherme, les auteurs ont fait usage d'une méthode thermomagnétique. A cette fin, ils ont construit une installation appropriée — un anisomètre du modèle Akoulov — permettant l'étude de la transformation dans un champ magnétique de 3000 à 3500 Oe. Le contrôle des résultats des recherches magnétiques a été effectué par la méthode microscopique, sur des échantillons en forme de disque de 2 mm d'épaisseur.

L'austéni isation des échantillons magnétiques a été effectuée à la température de 830 $\pm$ 7°C et celle des échantillons microscopiques tant à la même température, qu'à 1000 $\pm$ 10°C. L'austénitisation à une température plus élevée a été effectuée en vue de déceler d'une manière plus précise les produits de la transformation. Les études microscopiques ont constitué une bonne confirmation des résultats des recherches basées sur la méthode thermomagnétique.

Les recherches des auteurs ont prouvé l'existence de certaines particularités de la transformation de l'austénite dans l'intervalle intermédiaire (bainitique), particularités relevées très récemment, dans d'autres aciers, par d'autres chercheurs. Cet intervalle présente, dans le cas de l'acier étudié, deux domaines distincts de transformations. Le domaine compris entre 490 et 340°C environ correspond à la formation de la bainite supérieure et de la perlite, les courbes cinétiques pour les températures comprises entre 450 et 350 °C environ étant formées de deux boucles correspondant aux réactions de formation de ces constituants. Dans ce domaine, la formation finale de la perlite détermine l'épuisement presque complet de l'austénite sous-refroidie. Dans le domaine au-dessous de 340°C, la décomposition de l'austénite détermine la formation de la bainite inférieure.

Les auteurs ont décelé sur la courbe, au début de la transformation, l'existence d'un point critique indiquant une stabilité accrue à la transformation de l'austénite sous-refroidie dans cette zone des températures. Ce point est situé aux environs de la température de 340°C. En corrélation avec ce point, il y a une zone de températures, entre 325 et 350°C, où la transformation après des traitements prolongés n'affecte pas, dans le cas de l'acier étudié, plus de 60% du volume initial de l'austénite. Quant à l'intervalle perlitique, la cinétique de transformation présente les particularités habituelles de la réaction isotherme à ces températures.

Ces études ont permis aux auteurs de tracer le diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite dans le cas de l'acier Arc 3, à des températures comprises approximativement entre A_{r_1} et M_s.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Schéma de l'installation thermomagnétique modèle Akoulov.
Fig. 2. — Décomposition isotherme de l'austénite dans l'intervalle perlitique. *1*, 675°C ; *2*, 650°C ; *3*, 625°C ; *4*, 600°C ; *5*, 575°C ; *6*, 550°C ; *7*, 525°C ; *8*, 500°C.

Fig. 3. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 830°C, maintenu à 500°C pendant 150 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 4. — Décomposition isotherme de l'austénite à la température de 475°C.

Fig. 5. — Décomposition isotherme de l'austénite à la température de 350°C.

Fig. 6. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 485°C pendant 480 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 7. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 485°C pendant 1200 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 8. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 485°C pendant 3600 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 9. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 475°C pendant 3600 s et refroidi dans l'eau. 300 ×.

Fig. 10. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 450°C pendant 320 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 11. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 830°C, maintenu à 350°C pendant 500 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 12. — Décomposition isotherme de l'austénite à la température de 337°C.

Fig. 13. — Décomposition isotherme de l'austénite à la température de 250°C.

Fig. 14. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 830°C, maintenu à 337°C pendant 600 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 15. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 337°C pendant 700 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 16. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 830°C, maintenu à 300°C pendant 400 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 17. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 830°C, maintenu à 300°C pendant 3600 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 18. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 300°C pendant 3 h et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 19. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 250°C pendant 900 s et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 20. — Micrographie de l'échantillon austénitisé à 1000°C, maintenu à 250°C pendant 3 h et refroidi dans l'eau. 500 ×.

Fig. 21. — Diagramme de la décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier Arc 3.

Fig. 22. — Variation de la quantité de bainite en fonction de la température de traitement isotherme.

BIBLIOGRAFIE

1. A. HULTGREN et colab., Revue de Métallurgie, **50**, *12*, 809—816 (1953).
2. М. Е. БЛАНТЕР, *Новое в металловедение*. Машгиз, Москва, 257 (1948).
3. R. F. MEHL, Revue de Métallurgie, *4*, 245—256 (1957).
4. R. F. MEHL, W. C. H GE., Progress in Metal Physics, Pergamon Press, London, **VI**, 74—134 (1956).
5. Р. И. ЕНТИН, Металловедение и обработка металлов, *9*, 3—9, 20—28 (1956).
6. C. A. DUBÉ, H. I. AARONSON, R. F. MEHL, Revue de Métallurgie, **55**, *3*, 202—210 (1958).
7. M. MAZANEC, J. CADEK, Revue de Métallurgie, **55**, *6*, 501—512 (1958).
8. M. E. NICHOLSON, Trans. A.I.M.E., *200*, 1071—1075 (1954).
9. Н. Т. ГУДЦОВ и И. ЧАДЕК, Сборник Моск. ин-та стали. Москва, **36**, 13—32 (1956).
10. Р. И. ЕНТИН, ДАН СССР, 1951, 79, 973.
11. Л. И. КОГАН и Р. И. ЕНТИН, Физика металлов и металловедения, *4*, *2*, 360—368 (1957).
12. Л. И. КОГАН и Р. И. ЕНТИН, Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, Москва, **75**, *5*, 161—208 (1958).
13. S. A. COTRELL, T. KO. J. Iron and Steel Institute, 1953, *173*, p. 3 (mars), 224—228.
14. Г. В. КУРДЮМОВ и М. Д. ПЕРКАС, Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, Москва, **2**, 167—175 (1951).
15. F. E. WERNER, B. L. AWERBACH, M. COHEN, J. of Metals, U.S.A., **8**, *10*, 1884 (1956).
16. A. ROSE, W. PETER, Stahl u. Eisen, *72*, 1063 (1952).

17. Б. Г. Лившиц, *Физические свойства металлов и сплавов*. Машгиз, Москва, 1956, 139.
18. B. ROTENSTEIN, Analele Romîno-Sovietice, seria Metalurgie şi Construcţii de Maşini, *2*, 141—160 (1956).
19. F. WEVER şi W. JELLINGHAUS, Mitt. Kaiser Wilhelm. Inst. Eisenforsch., **14**, 71—83, 1932.
20. A. HULTGREN, Trans. Amer. Soc. Metalls, **39**, 915—1005 (1947).
21. A. E. AUSTIN şi C. M. SCHWARTZ, Proceedings, A.S.T.M., **52**, 543—572 (1952).
22. ***, Report of Subcommittee XI, Proceedings, A.S.T.M., **52**, 543—572 (1952).
23. P. VASUDEVAN, L. W. GRAHAM şi H. J. AXON, Journal Iron and Steel Institute, **100**, *4*, 386—391 (1958).
24. S. G. FLETCHNER şi M. COHEN, Trans American Institute of Metals, **32**, 333—377 (1944).
25. L. W. GRAHAM şi H. J. AXON, Journal Iron and Steel Institute, **I**, *191*, 361 (1959).
26. S. V. RADCLIFFE şi F. C. ROLLASON, Journal Iron and Steel Institute, **191**, *1*, 56—66 (1959).
27. G. SIROVICH, Gazzeta chimica italiana, *53*, 674 (1923).
28. M. BOLGIU, Studii şi cercetări de metalurgie, **2**, *4*, 415—424 (1957).

CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPUȘILOR INTERMETALICI CU PROPRIETĂȚI SEMICONDUCTOARE, DE TIPUL $A^{II}B^{IV}$

DE

T. DULĂMIȚĂ, D. DRIMER și E. FOKT

Utilizarea dispozitivelor cu semiconductori devine tot mai largă în cele mai variate domenii ale tehnicii. Transformarea curentului alternativ în curent continuu, amplificarea oscilațiilor electromagnetice, transformarea directă a energiei termice și luminoase în energie electrică sînt numai cîteva exemple din numărul mare de aplicații a materialelor semiconductoare. Însă, o dată cu lărgirea sferei de întrebuințare, s-au mărit și exigențele pe linia obținerii unor proprietăți anumite în ansamblul proprietăților semiconductoare. Această problemă își găsește rezolvarea prin utilizarea alături de semiconductorii clasici Ge și Si, a numeroase combinații chimice dintre care și compușii intermetalici. Compușii binari AlSb, InSb, SbZn, PbSe, Cs_3Sb, Bi_2Te_3, CdSb etc., au unele caracteristici semiconductoare ca permitivitate, variații a proprietăților termo- și fotoelectrice, comparabile cu ale siliciului și germaniului fiind în unele privințe chiar superioare.

Compușii intermetalici cu proprietăți semiconductoare se formează în general respectînd regulile de valență ale chimiei clasice între elementele situate de ambele părți a *limitei lui Zintl* care trece între grupele III și IV ale tabelului periodic.

De exemplu Mg poate forma compuși binari cu următoarele elemente, rezultînd combinațiile prezentate mai jos (tabela 1) :

Compușii formați cu elementele din stînga *limitei lui Zintl* prezintă proprietăți tipic metalice, în timp ce în combinațiile cu elementele din grupa IV și următoarele predomină proprietățile nemetalice [1], [2].

Acest aspect poate fi explicat pe baza naturii legăturii chimice care se reflectă atît în constituția compusului și structura lui cristalină cît și în proprietățile electrice, magnetice, optice etc. [3], [4]. Din analiza poziției componenților în sistemul periodic se observă că elementele grupei I formează legături heteropolare cu elementele electronegative din grupa VII (de exemplu NaCl). În aceste combinații legătura chimică se datorește

Tabela 1

Compușii Mg cu elementele sistemului periodic

		Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
			Limită Zintl			
I	II	III	IV	V	VI	VII
		Mg_4Al_3 MgAl Mg_3Al_4 $MgAl_3$	Mg_2Si	Mg_3P_2	MgS	$MgCl_2$
Mg_2Cu $MgCu_2$	Mg_7Zn_3 MgZn Mg_2Zn_3 $MgZn_2$ Mg_2Zn_{11}	Mg_5Ga_2 Mg_2Ga MgGa $MgGa_4$	Mg_2Ge	Mg_3As_2	MgSe	$MgBr_2$
Mg_3Ag MgAg	Mg_3Cd MgCd $Mg\ Cd_3$	Mg_5In_2 Mg_2In MgIn $MgIn_2$	Mg_2Sn	Mg_3Sb_2	MgTe	MgI_2
Mg_3Au Mg_5Au_2 Mg_2Au MgAu	Mg_3Hg Mg_2Hg MgHg $MgHg_2$	Mg_5Tl_2 Mg_2Tl MgTl	Mg_2Pb	Mg_3Bi_2		
Structură metalică			tip CaF_2	tip Mg_2O_3 La_2O_3	tip NaCl ZnS	tip $CdCl_2$ CdI_2
			Structuri nemetalice			

atracției reciproce a ionilor prezentînd ca atare o energie mare de legătură și o zonă largă de energii interzise. Spre centrul sistemului periodic crește caracterul covalent al legăturilor (compuși de tipul $A^{II}B^{VI}$ și $A^{III}B^{V}$) elementele grupei a IV-a (care în fond pot fi considerate compuși de tipul $A^{IV}B^{IV}$) avînd legături complet homopolare.

Din studiul acestei tranziții treptate în lungul tabelei periodice și pe baza analizei fenomenelor de conductibilitate, majoritatea cercetărilor au evidențiat caracterul predominant covalent al legăturii dintre atomii elementelor componente din compușii intermetalici semiconductori [5], [6].

Deci, din punct de vedere teoretic și compușii Mg cu elementele situate în grupa a IV-a care cristalizează în rețeaua reciprocă a siliciului și germaniului, ar trebui să aibă în totalitate proprietăți semiconductoare.

În prezenta lucrare, ne-am propus să verificăm acest fapt și să stabilim în ce măsură există o tranziție a legăturii chimice în cadrul combi-

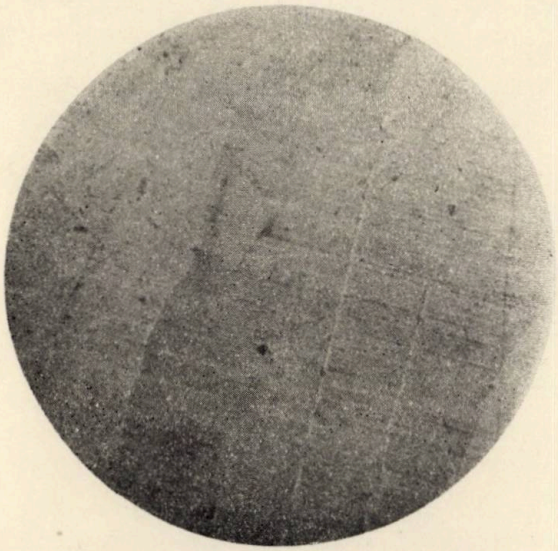


Fig. 1. — Micrografia aliajului din sistemul Mg-Sn cu compoziție inițială stoichiometrică ;
— neatacat ; — 500 : 1.

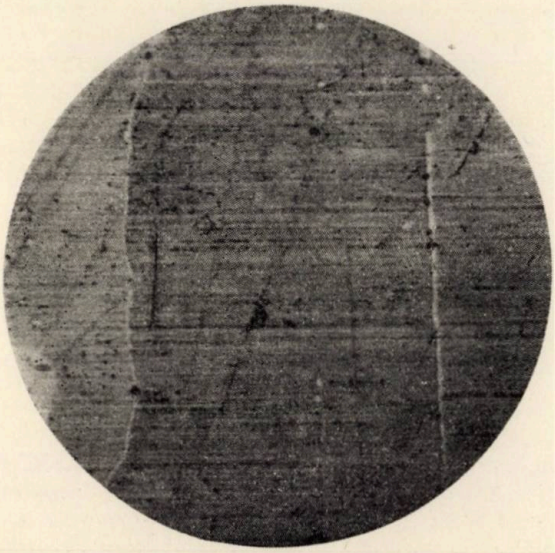


Fig. 2. — Micrografia aliajului din sistemul Mg-Sn cu compoziție inițială stoichiometrică plus 10 % exces Mg ;
— neatacat ; — 500 : 1.

națiilor cu elementele unei aceleiași coloane. Astfel s-au studiat comparativ din punct de vedere al semiconductibilității compușii Mg_2Sn și Mg_2Pb; proprietățile semiconductoare ale Mg_2Si și Mg_2Ge ca primii în seria de compuși de tipul $A^{II}B^{IV}$ au fost puse clar în evidență atît pe agregate policristaline [7], [8] cît și pe monocristale [9], [10].

Ca materiale inițiale pentru elaborarea aliajelor s-au folosit elemente cu următorul grad de puritate:

Mg 99,95%
Sn 99,92%
Pb 99,998%

Obținerea compușilor Mg_2Sn și Mg_2Pb prezintă o serie de dificultăți, datorită atît tensiunii de vapori mari a Mg și a afinității lui față de oxigen cît și din cauza puterii de reacție a compusului cu umiditatea din atmosferă. Astfel compusul Mg_2Pb în prezența apei se descompune în hidroxid de magneziu și plumb după reacția:

$$Mg_2Pb + 4H_2O = 2H_2 + 2Mg(OH)_2 + Pb$$

ceea ce îl face extrem de instabil. De asemenea, și compusul Mg_2Sn reacționează în prezența umidității din atmosferă însă este mai stabil datorită formării unui strat superficial de oxid protector [11].

Dintre metodele de elaborare încercate (în fiole de sticlă greu fuzibilă și cuarț vidate, în atmosferă neutră, sub flux) s-a considerat ca cea mai avantajoasă topirea împreună a componenților sub un strat protector preparat în prealabil cu compoziția

55% $MgCl_2$ anhidru
40% KCl anhidru
5% NH_4Cl

Creuzetul și cochila de turnare erau din grafit pur și au fost spălate înaintea procesului de preparare în topitura amestecului.

În aceste condiții de lucru datorită evaporării intense a Mg de la 600°C se produceau abateri de la compoziția stoichiometrică (tabela 2).

Tabela 2

Compoziția stoichiometrică a compușilor Mg_2Sn și Mg_2Pb

Compusul	% atomi		% greutate	
	Mg		Mg	
Mg_2Sn	66,67	33,33	29,06	70,94
Mg_2Pb	66,67	33,33	19,01	80,99

Pentru determinarea acestor abateri s-au elaborat aliaje de o aceeași greutate cu un exces inițial de magneziu. Compusul de compoziție stoichiometrică a fost pus în evidență prin studii metalografice și măsurători de rezistivitate electrică la temperatura camerei. Astfel, micrografia din figura 1 arată structura aliajului din sistemul Mg—Sn de compoziția inițială stoichiometrică, unde prin pierderea magneziului apare la marginea

grăunților cristalini un eutectic fin de Mg_2Sn + Sn. La un exces inițial de magneziu de 10% din greutatea șarjei apare un eutectic de Mg_2Sn + Mg (fig. 2).

Studiile metalografice au fost completate cu o metodă mai sensibilă la variațiile mici ale excesului de magneziu. Conform legilor lui Kurnakov

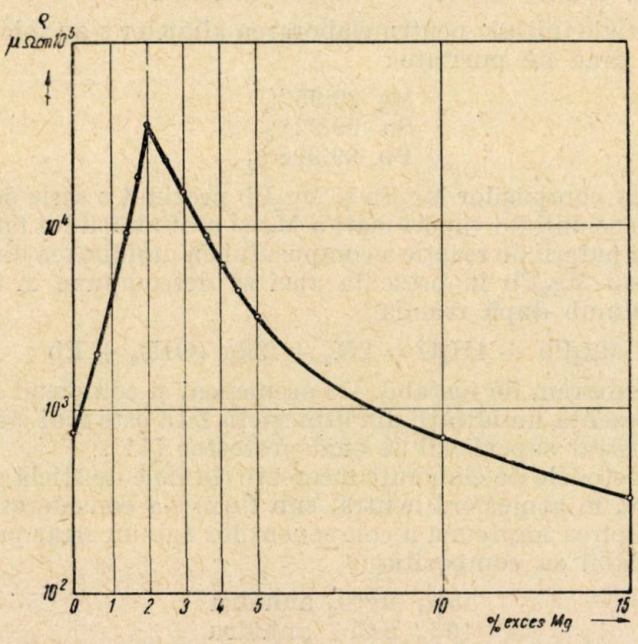


Fig. 3. — Diagrama de variație a rezistivității electrice (ρ) în funcție de excesul inițial de Mg la elaborarea aliajelor din sistemul Mg-Sn.

rezistivitatea electrică a compusului va avea valoarea cea mai ridicată în raport cu celelalte aliaje și astfel, dacă se va construi o diagramă în coordonate, rezistivitatea electrică ρ — % exces magneziu (fig. 3), punctul maxim al curbei va corespunde compusului intermetalic.

Reiese din diagramă, pentru Mg_2Sn, excesul de magneziu necesar de adăugat pentru a se ajunge în cele din urmă la compoziția stoichiometrică. Micrografia din figura 4, confirmă acest lucru ; pentru un exces inițial de magneziu de 2% se obține compusul Mg_2Sn lipsit aproape complet de eutectic.

Similar s-a procedat și pentru compusul Mg_2Pb.

După elaborare probele au fost supuse unui tratament termic de omogenizare ce a constat în încălzirea timp de 48 ore la temperatura de 450—500°C în atmosferă neutră și apoi răcite pînă la 200°C cu o viteză constantă de 10°C/oră.

La unele probe s-a încercat o purificare mai avansată și eventual obținerea de monocristale. În acest scop s-a construit instalația prezentată schematic în figura 5.

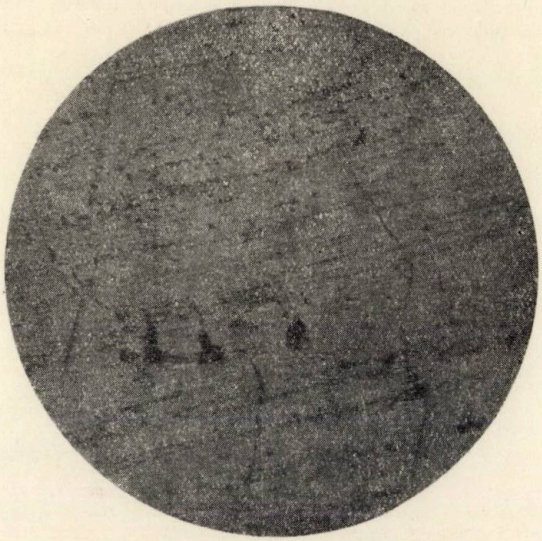


Fig. 4. — Micrografia compusului Mg_2Sn;
— neatacat; — 500 : 1.

Într-un cuptor vertical cu tub de silită *1*, alimentat de la rețea printr-un transformator *2* cu posibilități fine de reglare a tensiunii, s-a introdus un tub de cuarț *3* în interiorul căruia este suspendată o nacelă

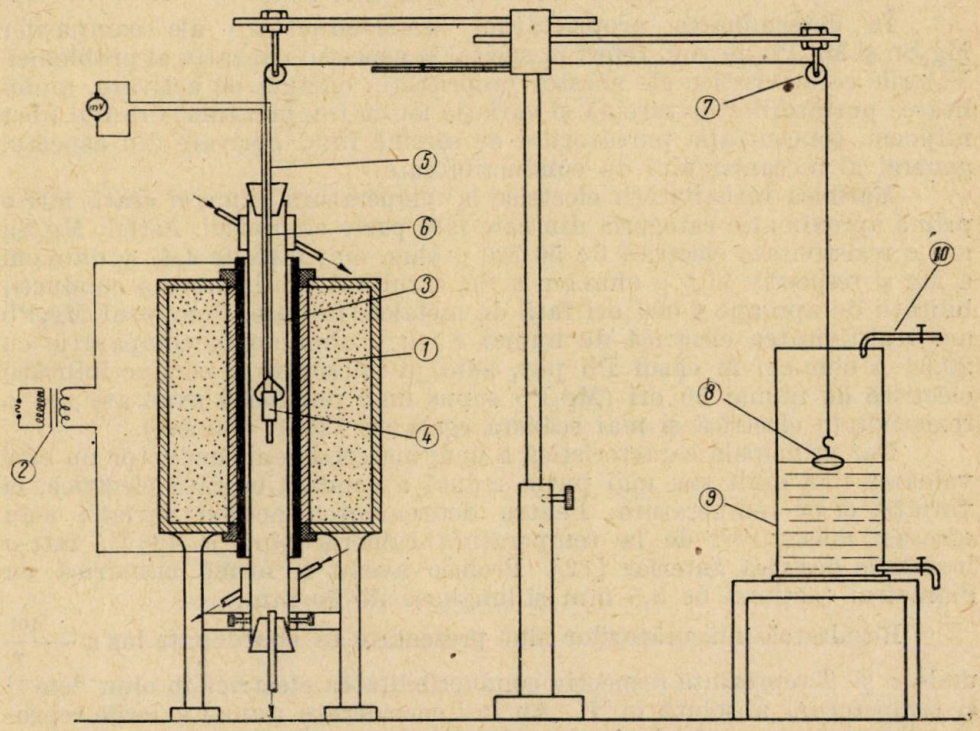


Fig. 5. — Instalație pentru purificare și obținere de monocristale.

1. cuptor cu tub de silită; *2*. transformator reglabil; *3*. tub de cuarț; *4*. nacelă de grafit; *5*. termocuplu Pt-PtRh și milivoltmetru; *6*. fir de susținere; *7*. scripeți; *8*. plutitor; *9*. vas cu lichid; *10*. robineții de presiune.

din grafit *4* cu o formă specială. După atingerea temperaturii de topire, controlată cu termocuplul Pt—PtRh și milivoltmetrul *5*, nacela este deplasată în lungul zonei încălzite cu ajutorul firului de susținere *6* și scripeților *7*. Viteza de coborîre a nacelei este reglată prin sistemul hidraulic compus din plutitorul *8*, vasul cu lichid *9* și robinetele de reglare a presiunii *10*. Această viteză este de ordinul cm/oră și datorită faptului că de-a-lungul cuptorului se creează un gradient de temperatură, reiese posibilitatea ca cristalele care solidifică primele — cele de compus definit — să cadă la fundul creuzetului separîndu-se astfel distinct de eutecticul care solidifică ultimul.

Deși nu s-au putut obține monocristale, viteza mică de răcire a permis creșterea unor cristale mari orientate și destul de precis diferențiate, după cum se poate observa în micrografia din figura 6 pentru o probă de Mg_2Sn.

Întreaga operație de purificare a fost efectuată în atmosferă neutră.

Cu un microdurimetru PMT-3 etalonat în prealabil pentru o sarcină de 20 g a fost determinată microduritatea compușilor obținîndu-se valorile

$$Mg_2Sn \quad H_v = 490 \text{ kg/mm}^2,$$
$$Mg_2Pb \quad H_v = 760 \text{ kg/mm}^2.$$

În determinarea proprietăților semiconductoare ale compușilor Mg_2Sn și Mg_2Pb ne vom referi în special la aspectul calitativ al problemei. Valorile caracteristice ale acestor proprietăți : energia de activare, mobilitatea purtătorilor de sarcină și variația lor cu temperatura, drumul liber mijlociu, concentrația purtătorilor de sarcină fiind derivate din aspectul general al mecanismului de conductibilitate.

Mărimea rezistivității electrice la temperatura camerei arată într-o primă aproximație categoria din care face parte compusul. Astfel, Mg_2Sn are o rezistivitate electrică de 56 750 μ ohm. cm, față de 4,47 μ ohm.cm a Mg și respectiv 11,5 μ ohm.cm a Sn, rezultînd o micșorare a conductibilității de aproape 6 000 ori față de metalele inițiale. Compusul Mg_2Pb are rezistivitatea electrică de numai 1 140 μ ohm.cm în comparație cu 20,64 μ ohm.cm în cazul Pb pur, adică o micșorare a conductibilității electrice de numai 50 ori (Mg_2Pb supus unei purificări avansate are o rezistivitate electrică și mai scăzută egală cu 770 μ ohm.cm).

Dar principala caracteristică a unui material semiconductor nu este valoarea mai mult sau mai puțin redusă a conductibilității electrice, ci variația ei cu temperatura. Pentru determinarea acestei variații s-au efectuat măsurători de la temperatura camerei pînă la 420°C, într-o instalație descrisă anterior [12]. Probele aveau o formă cilindrică cu diametrul secțiunii de 5,5 mm și lungimea de 30 mm.

Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în coordonate $\log \sigma - \frac{10^3}{T}$ unde σ și T reprezintă respectiv conductibilitatea electrică în $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ și temperatura absolută în °K. Au fost considerate numai valorile reproductibile la un număr de 3—4 probe diferite.

Pe baza unor astfel de diagrame se pot face considerații atît asupra mecanismului de conductibilitate cît și asupra lărgimii benzii de energie interzisă.

Pentru compusul Mg_2Sn curba de variație a conductibilității electrice cu temperatura este arătată în figura 7.

Reiese că o dată cu mărimea temperaturii crește și conductibilitatea electrică ceea ce arată caracterul semiconductor al compusului.

Pe curbă apar două porțiuni : prima între 20 și 280°C (respectiv σ între 17,63 și 19,807 $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) corespunzătoare unei variații a conductibilității mai puțin accentuată și a doua între 280 și 420°C (σ între 19,807 și 26,926 $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) în care conductibilitatea crește mult o dată cu creșterea temperaturii.

Explicația acestei variații constă în complexitatea fenomenului de conductibilitate electrică a semiconductorului într-un anumit interval de temperatură. Ea poate fi pusă sub forma [14], [15]

$$\sigma = C_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{2kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{2kT}\right),$$

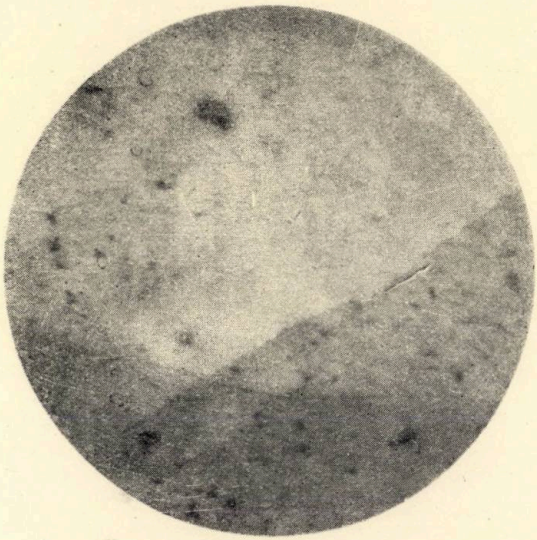


Fig. 6. — Micrografia compusului Mg_2Sn după purificare ; — neatacat ; — 500 :1.

unde primul termen cu o valoare mai mare a energiei interzise (ΔE_1) este atribuit conductibilității intrinseci a rețelei de bază, iar cel de-al doilea cu o valoare mai mică a lui ΔE_2 purtătorilor de sarcină furnizați de atomii străini.

Din panta primei porțiuni din curbă se poate calcula raportul $\frac{\Delta E_2}{2k}$ în care k este constanta lui Boltzmann egală cu $1{,}38\,10^{-13}$ ergi/grad sau $0{,}89\,10^{-4}$ eV/grad rezultînd :

$$\Delta E_2 = 1{,}02.10^{-2}\,\text{eV}.$$

La fel din panta celei de-a doua porțiuni a curbei se calculează lărgimea zonei interzise a rețelei de bază

$$\Delta E_1 = 0{,}258\ \text{eV}.$$

Abaterile de la compoziția stoichiometrică maschează proprietățile semiconductoare ale compusului Mg_2Sn. În figura 8 sînt arătate curbele variației conductibilității cu temperatura pentru aliajul fără exces de Mg (curba *1*) și pentru cel cu 5% exces inițial de Mg (curba *2*).

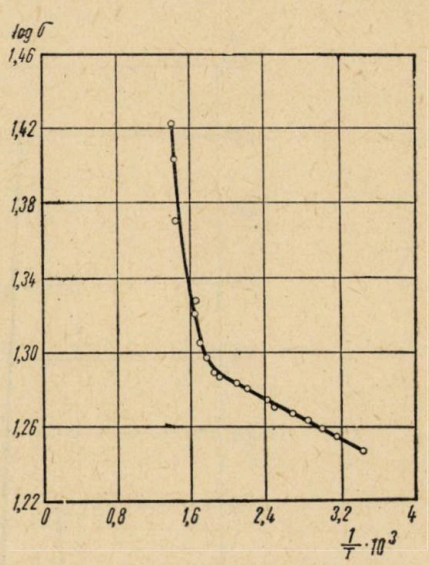


Fig. 7. — Curba de variație a conductibilității electrice în funcție de temperatură pentru compusul Mg_2Sn.

Aceste aliaje prezintă în cele din urmă abateri de la compoziția stoichiometrică ceea ce face ca într-o zonă de temperaturi mai joase să se estompeze proprietățile semiconductoare ; coturile care apar, pe curbele din figură se explică prin faptul că purtătorii de sarcină sînt de mai multe tipuri (impurități, exces dintr-unul din metale etc.) fiecare predominînd într-un anumit interval de temperatură. De la temperaturi mai înalte (290°C pentru curba *1* și 190°C pentru curba *2*), apare și în aceste cazuri conductibilitatea intrinsecă a rețelei de bază cu specific semiconductor.

Pentru determinarea naturii purtătorilor de sarcini s-a măsurat valoarea și semnul forței termoelectromotoare. Măsurătorile s-au efectuat cu un aparat descris anterior [16], într-un interval de 50°C, între 23°C și 73°C, folosindu-se ca metal de referință cuprul. Aceste determinări au arătat atît pentru aliajele cu abateri de la compoziția stoichiometrică cît și pentru compusul Mg_2Sn o conductibilitate electronică de tip *n*. Valoarea maximă a forței termoelectromotoare aparține compusului semiconductor fiind de 290 μ V/°C.

Variația conductibilității electrice cu temperatura pentru compusul Mg_2Pb este arătată în figura 9. Curba arată o scădere a conductibilității electrice o dată cu creșterea temperaturii (de la 1 288 $ohm^{-1}cm^{-1}$ la 20°C pînă la 1 211 $ohm^{-1}cm^{-1}$ la 260°C), aspect caracteristic unei structuri metalice.

Se observă însă o scădere mai accentuată în intervalul de la 20 la 200°C și mai puțin marcată de la 200 la 260°C ceea ce constituie o ușoară abatere de la legile generale ale conductibilității metalelor ($\rho \sim T$).

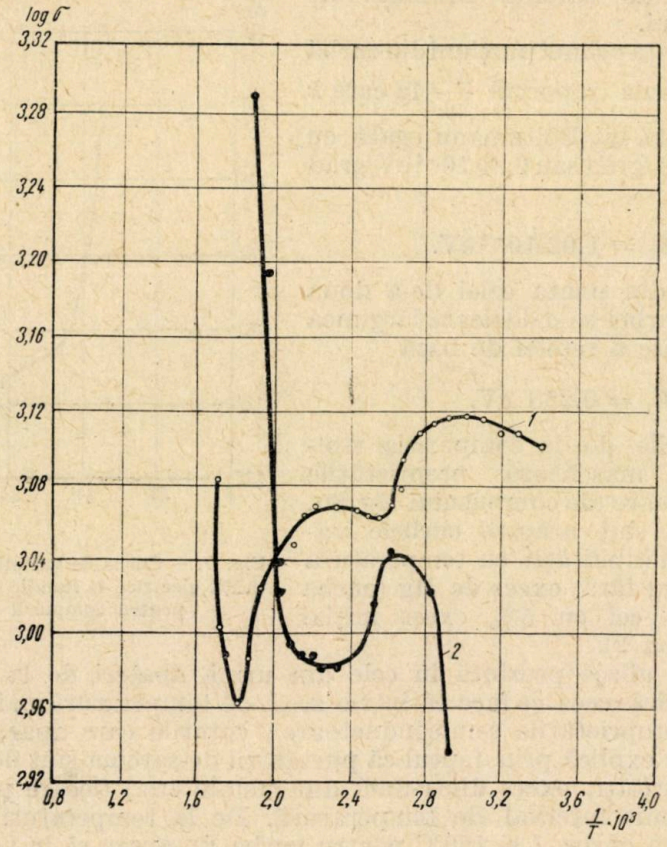


Fig. 8. — Curbele de variație a conductibilității electrice cu temperatura pentru aliaje din sistemul Mg-Sn ;
— curba *1* aliajul cu 0% exces inițial de Mg ; — curba *2* aliajul cu 5% exces inițial de Mg.

Pentru un compus mai puțin pur (fig. 10) curba *2* se apropie mai mult de curba teoretică a variației conductibilității electrice cu temperatura, la metale.

Rezultă că și în acest caz apariția unor atomi de impurități influențează atît valoarea inițială a rezistivității ($\rho = 1\,140$ μ ohm cm) cît și comportarea ei în funcție de temperatură. Însă influența acestor impurități nu mai are aceeași explicație ca și în cazul semiconductorilor. Fiind vorba de un aliaj metalic, aspectul specific al variației conductibilității se datorește compunerii rezistivității electrice din doi termeni (legea lui Mathiessen) : un termen care variază cu temperatura similar celui din

cazul metalelor pure și altul independent de temperatură denumit *rezistență reziduală*. Aceasta din urmă este condiționată de atomii străini din rețea și modifică oarecum legea de creștere proporțională a rezistivității cu temperatura.

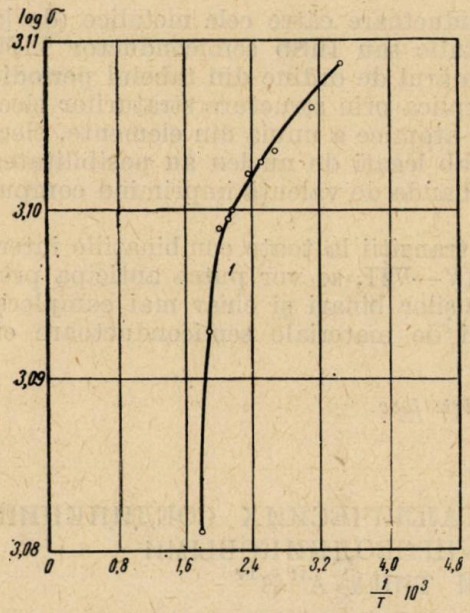


Fig. 9. — Curba de variație a conductibilității electrice cu temperatura pentru compusul Mg_2Pb.

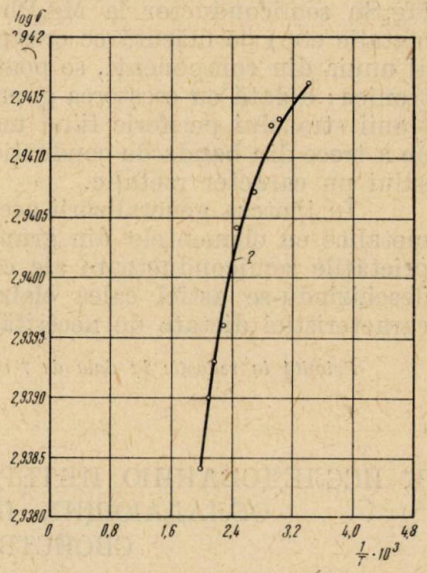


Fig. 10. — Curba de variație a conductibilității electrice cu temperatura pentru compusul Mg_2Pb (mai puțin pur).

Forța electromotoare a compusului Mg_2Pb nu a putut fi determinată din cauza valorii ei extrem de mici ceea ce aduce încă un argument în definirea acestui compus ca fiind metalic.

★

Pe baza rezultatelor obținute în prezentul studiu comparativ asupra compușilor Mg_2Sn și Mg_2Pb și în legătură cu Mg_2Si și Mg_2Ge ale căror proprietăți semiconductoare au fost verificate experimental se poate trage următoarea concluzie :

Structura reticulară a unui cristal nu este cauza determinantă a proprietăților electrice ; pînă în prezent s-a considerat că Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn au proprietăți semiconductoare dat fiind că structura lor reticulară este de aceeași simetrie cu a siliciului și a germaniului care sînt semiconductorii tipici.

În lucrările anterioare [12], [13], [17] am căutat să punem în evidență o tranziție a proprietăților semiconductoare de la soluțiile solide către compușii intermetalici semiconductori. În prezenta lucrare se preci-

zează că unii compuși intermetalici chiar (cum este cazul Mg_2Pb) au proprietăți metalice deosebindu-se de compușii semiconductori cu aceeași structură reticulară. Deci factorul determinant în fixarea caracteristicilor semiconductoare rămîne starea energetică — gradul de degenerare al electronilor.

Tranziția proprietăților semiconductoare către cele metalice (de la Mg_2Sn semiconductor la Mg_2Pb metalic sau InSb semiconductor TlSb metalic etc.) pe măsură ce crește numărul de ordine din tabelul periodic al unuia din componenți, se poate explica prin structura straturilor electronice; o dată cu creșterea greutății atomice a unuia din elemente, electronii stratului periferic fiind mai slab legați de nucleu au posibilitatea de a trece din banda de conducție în banda de valență imprimînd compusului un caracter metalic.

În ipoteza generalizării acestei tranziții la toate combinațiile intermetalice cu elementele din grupele IV—VII, se vor putea anticipa proprietățile semiconductoare ale compușilor binari și chiar mai complecși deschizîndu-se astfel calea elaborării de materiale semiconductoare cu caracteristici dictate de necesități.

Primită la redacție la data de 7 septembrie 1959.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ТИПА $A^{II}B^{IV}$

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Выявляя постепенный переход свойства полупроводниковой связи в интерметаллических бинарных соединениях к типичным полупроводниковым элементам IV группы периодической таблицы, авторы исследуют, в какой степени полупроводниковая характеристика определяется кристаллической структурой соединения и изменение этой характеристики в рамках той же группы в зависимости от порядкового номера одного из компонентов.

С этой целью проводилось сравнительное исследование с точки зрения полупроводниковых свойств соединений типа $A^{II}B^{IV}$: Mg_2Sn и Mg_2Pb, кристаллизирующихся во взаимной решетке кремния и германия.

Описываются выплавка соединений и метод, используемый для получения строго стехиометрического состава, а также и работы по очистке. Наряду с металлографическими исследованиями проводились также и измерения микротвердости.

Полупроводниковые свойства Mg_2Sn и Mg_2Pb сравнивались путем измерения удельного сопротивления, путем определения изменения электропроводности при температурах от 20 до 420° и выявления знака и величины термоэлектродвижущей силы.

Из полученных результатов вытекает, что Mg_2Sn является полупроводником, в то время как соединение Mg_2Pb обладает металлическими свойствами и, следовательно, кристаллическая структура не является фактором обусловливающим полупроводниковые свойства соединений.

Переход полупроводниковых свойств соединений к металлическим свойствам по графам периодической системы объясняется тем, что одновременно с возрастанием порядкового номера одного из элементов увеличивается и вероятность того, что электроны периферийного слоя перейдут в полосу проводимости. На этой основе можно заранее предвидеть полупроводниковую характеристику некоторых, еще не изученных интерметаллических соединений.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура сплава системы Mg - Sn со стехиометрическим исходным составом. Без травления. × 500.

Рис. 2. — Микроструктура сплава системы Mg - Sn со стехиометрическим исходным составом плюс 10 % избыточного Mg. Без травления. × 500.

Рис. 3. — Диаграмма зависимости удельного электросопротивления (ρ) от исходного избытка Mg при выплавке сплавов системы Mg - Sn.

Рис. 4. — Микроструктура соединения Mg_2Sn. Без травления. × 500.

Рис. 5. — Установка для очистки и получения монокристаллов: 1 — печь с силитовой трубкой; 2 — регулируемый трансформатор; 3 — кварцевая трубка; 4 — графитовая лодочка; 5 — термопара Pt - Pt Rh и милливольтметр; 6 — поддерживающая проволочка; 7 — блок; 8 — поплавок; 9 — сосуд с жидкостью; 10 — напорные краны.

Рис. 6. — Микроструктура соединения Mg_2Sn после очистки. Без травления. × 500.

Рис. 7. — Кривая изменения электропроводности в зависимости от температуры для соединения Mg_2Sn.

Рис. 8. — Кривые изменения электропроводности в зависимости от температуры для сплавов системы Mg-Sn: кривая 1 — сплав без исходного избытка Mg; кривая 2 — сплав с 5 % исходным избытком Mg.

Рис. 9. — Кривая изменения электропроводности в зависимости от температуры для соединения Mg_2Pb.

Рис. 10. — Кривая изменения электропроводности в зависимости от температуры для соединения Mg_2Pb (менее чистого).

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES À PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES DU TYPE $A^{II}B^{IV}$

RÉSUMÉ

Ayant mis en évidence la transition graduelle de la nature de la liaison semi-conductrice dans les composés intermétalliques binaires vers les éléments typiquement semi-conducteurs du IVe groupe du tableau

périodique, les auteurs ont fait des recherches pour établir dans quelle mesure les caractéristiques semi-conductrices sont déterminées par la structure réticulaire du composé et comment elles varient dans le cadre de la même colonne, en fonction du numéro d'ordre d'un de ses composants.

A cette fin, ils ont étudié comparativement, au point de vue de la semi-conductibilité, les composés du type $A^{II}B^{IV}$: Mg_2Sn et Mg_2Pb, qui cristallisent dans le système réciproque du silicium et du germanium.

Ils décrivent le travail d'élaboration des composés et la méthode utilisée pour obtenir des compositions strictement stœchiométriques, ainsi que les travaux de purification. Outre les études métallographiques, des mesures de microdureté ont été effectuées.

Les propriétés semi-conductrices du Mg_2Sn et du Mg_2Pb sont comparées par des mesures de résistivité, par la détermination de la variation de la conductibilité électronique avec la température à partir de 20° jusqu'à 420°C et par la mise en évidence du signe et de la valeur de la forme thermoélectromotrice.

Il ressort de l'analyse des résultats obtenus que Mg_2Sn est semiconducteur, alors que le composé Mg_2Pb a des propriétés métalliques ; ce n'est donc pas la structure cristalline qui est la cause déterminante de la semi-conductibilité.

La transition des propriétés semi-conductrices des composés vers les propriétés métalliques, le long des colonnes du système périodique, s'explique par le fait que la probabilité pour que les électrons de la couche périphérique passent dans la bande de conduction croît en même temps que le numéro d'ordre de l'un des éléments. En vertu de cette constatation, on peut prévoir les caractéristiques de certains composés intermétalliques non encore étudiés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Micrographie d'un alliage du système Mg-Sn à composition initiale stœchiométrique. Non attaqué ; 500 : 1.

Fig. 2. — Micrographie d'un alliage du système Mg-Sn à composition initiale stœchiométrique avec un excès de 10 % Mg. Non attaqué ; 500 :1.

Fig. 3. — Diagramme de variation de la résistivité électrique (ρ) en fonction de l'excès initial de Mg, lors de l'élaboration des alliages du système Mg-Sn.

Fig. 4. — Micrographie du composé Mg_2Sn. Non attaqué ; 500 :1.

Fig. 5. — Installation pour la purification et l'obtention des monocristaux. *1*, four à tube de silite ; *2*, transformateur réglable ; *3*, tube de quartz ; *4*, nacelle de graphite ; *5*, thermocouple Pt-PtRh et millivoltmètre ; *6*, fil de suspension ; *7*, poulies ; *8*, flotteur ; *9*, vaisseau rempli de liquide ; *10*, robinets de pression.

Fig. 6. — Micrographie du composé Mg_2Sn après purification. Non attaqué ; 500 :1.

Fig. 7. — Courbe de variation de la conductibilité électrique du composé Mg_2Sn en fonction de la température.

Fig. 8. — Courbes de variation de la conductibilité électrique des alliages du système Mg-Sn avec la température. Courbe *1*, alliage à 0 % d'excès initial de Mg ; courbe *2*, alliage à 5 % d'excès initial de Mg.

Fig. 9. — Courbe de variation de la conductibilité électrique du composé Mg_2Pb avec la température.

Fig. 10. — Courbe de variation de la conductibilité électrique du composé Mg_2Pb (moins pur) avec la température.

BIBLIOGRAFIE

1. Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, Журнал технической физики, **18**, *12*, 1459 (1948).
2. H. Welker, H. Weiss, Zeitschrift für Metallkunde, **49**, *11*, 563 (1958).
3. Б. И. Болтакс, Известия Ак. Наук СССР (Е.О), *2*, 155 (1952).
4. H.P.R. Ferderikse, Journal of Metals, *5*, 346 (1958).
5. E. Mooser, Journal of Electronics, **I**, *6*, 629 (1956).
6. А. И. Губанов, Журнал технической физики, **27**, *10*, 2170 (1956).
7. G. Busch, U. Winkler, Physica, **XX**, 1954, 1067.
8. U. Winkler, Helvetica Physica Acta, **28**, *7*, 633 (1955).
9. R. G. Morris, R. D. Redin, G. C. Danielson, Phys. Rev., 108/m, 1909 (1958).
10. R. D. Redin, R. G. Morris, G. C. Danielson, Phys. Rev., 108/m, 1916 (1958).
11. W. D. Robertson, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. *96*, 27 (1949).
12. T. Dulămiță, D. Drimer, E. Fokt, Studii și cercetări de metalurgie, *2*, 151 (1958).
13. — Revue de Métallurgie, *3*, 53 (1958).
14. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике. Изд. Акад. Наук СССР. Москва-Ленинград, 1954.
15. M. Protopopescu, Analele romîno-sovietice (seria metalurgie) *4* (1958).
16. M. Protopopescu, D. Drimer, E. Fokt și T. Dulămiță, Studii și cercetări de metalurgie, *1* (1959).
17. D. Drimer, *Aspecte din metalurgia semiconductoarelor*. Comunicare A.S.I.T., 1959.

INFLUENȚA BARBOTĂRII DE GAZ METAN ÎN FONTA LICHIDĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE TURNARE

DE

L. SOFRONI, C. COSNEANU și E. NICOLOIU

Din literatură [1], [2] se cunoaște că barbotarea fontelor lichide cu gaze înainte de turnarea lor duce la schimbarea structurii, deci, a proprietăților mecanice, iar în unele cazuri și la schimbarea proprietăților de turnare. Cele mai multe experiențe arată că prin barbotarea fontei lichide cu argon, azot, bioxid de carbon, hidrogen etc. are loc o creștere a gradului de grafitizare a fontei, o îmbunătățire a formei și repartizării separărilor de grafit, o micșorare a conținutului de gaze și a cantității de incluziuni nemetalice.

Din acest motiv calitatea fontelor se îmbunătățește, iar în unele cazuri se observă și o mărire a fluidității. S-a constatat că barbotarea fontelor lichide cu gaze poate substitui procesul de modificare, prin aceasta efectul modificator avînd o durată mult mai mare, decît în cazul folosirii modificatorilor obișnuiți (FeSi și SiCa).

Într-o formă sau alta procesul de barbotare („spülen", „flushing", „barbotația" etc.) a aliajului lichid cu gaze este cunoscută de multă vreme de practica metalurgică (operația de persaj a topiturilor de cupru cu lemn de mesteacăn ; însăși procesul de elaborare a oțelului în convertizor, perioada de fierbere la procedeul Martin ; barbotarea aliajelor neferoase cu clor etc.). În cazul fontelor s-a folosit barbotarea în vederea măririi rezistenței mecanice și a cvasiizotropiei.

În general, pînă în prezent s-a cercetat influența barbotării fontei cu gaze asupra structurii și a proprietăților mecanice, fără să se ia în considerare proprietățile de turnare. Studiile viitoare vor trebui să lămurească și această problemă.

În același timp în literatură se pot găsi puține date în legătură cu influența barbotării fontei lichide cu gaz metan. Se indică doar [3], [4] că barbotarea fontei lichide cu gaz metan, acetilenă și alte hidrocarburi duce la îmbunătățirea formei grafitului și anume la nodulizarea lui. Prin aceasta crește și gradul de grafitizare a fontei.

După datele lui A. A. Gorşkov [3], [4], prin barbotarea fontei lichide cu gaz metan are loc procesul de disociere a acestuia din urmă cu formare de carbon solid, care se depune sub formă de funingine şi hidrogen

$$CH_4 = C_{solid} + 2H_2 - 22\,200 \text{ cal/mol.}$$

În acelaşi timp o parte din gaz metan, fără să se disocieze, străbate baia de fontă lichidă, barbotînd-o, producînd un efect de rafinare (de degazeificare şi micşorare a proporţiei de incluziuni nemetalice), întocmai ca şi în cazul barbotării fontei cu alte gaze (argon, CO_2, N_2 etc.).

Hidrogenul care se separă în urma reacţiei de disociere a gazului metan ocupă spaţiul bulelor de gaz metan, rămas nedescompus, iar carbonul este adsorbit la suprafaţa bulelor. În felul acesta, în prezenţa bulelor de gaz şi carbonului nativ, se creează condiţiile prielnice pentru formarea centrelor de grafitizare corespunzătoare formei nodulare a grafitului. Cu alte cuvinte are loc un proces similar cu acela din cazul tratării fontei cu magneziu [5].

Numai că la barbotarea fontei cu gaz metan spre deosebire de tratarea cu magneziu a fontei este greu să se obţină 100% grafit nodular, deoarece încă înainte de pătrunderea lui în fontă, gazul metan se descompune parţial în tubul prin care este suflat, întrucît temperatura lui de descompunere este de aproximativ 600°C. Carbonul obţinut în felul acesta (sub formă de funingine) este antrenat în fontă de către hidrogen, al doilea produs al reacţiei de descompunere a metanului. Astfel în fontă se introduc şi germeni pentru separarea grafitului sub formă lamelară.

Problema barbotării fontei cu gaz metan prezintă o importanţă deosebită, dat fiind efectul modificator al acestuia. Consumul de gaz metan pentru barbotarea fontei este foarte mic şi va costa de zeci de ori mai puţin decît modificatorii folosiţi în mod obişnuit.

În lucrarea de faţă s-a studiat influenţa barbotării fontei lichide cu gaz metan asupra proprietăţilor de turnare, ţinînd seamă de schimbările structurale.

Metoda de cercetare. S-au barbotat fonte elaborate în cubilou de 1,5 t/oră productivitate, în cuptor basculant cu creuzet cu capacitatea de 150 kg şi în cuptoare rotative cu capacitate de 2 000 kg.

Gazul metan s-a luat de la reţea, presiunea măsurînd-se cu un manometru. Introducerea gazului metan, în fonta lichidă din oala de turnare, s-a efectuat cu ajutorul unui tub de grafit cu diametrul interior de 10 mm, iar diametrul exterior de 30 mm. Tubul de grafit s-a introdus pînă aproape de fundul oalei cu fontă lichidă. Pentru a evita eventualele împroşcări de fontă din oală, aceasta din urmă s-a acoperit cu un capac special executat pentru acest scop.

Presiunea şi deci debitul de gaz s-au ales astfel, în funcţie de înălţimea coloanei de fontă din oală, pentru ca baia de fontă să dea impresia de fierbere lentă. Durata barbotării s-a variat între 60—120 secunde.

În timpul barbotării cu gaz metan are loc o scădere a temperaturii fontei care depinde de cantitatea fontei, debitul de gaz metan şi durata de barbotare. Practic, căderea de temperatură a fost cuprinsă între 30—

60°C. Temperatura s-a determinat cu ajutorul termocuplului de imersiune Pt—PtRh și al pirometrului optic.

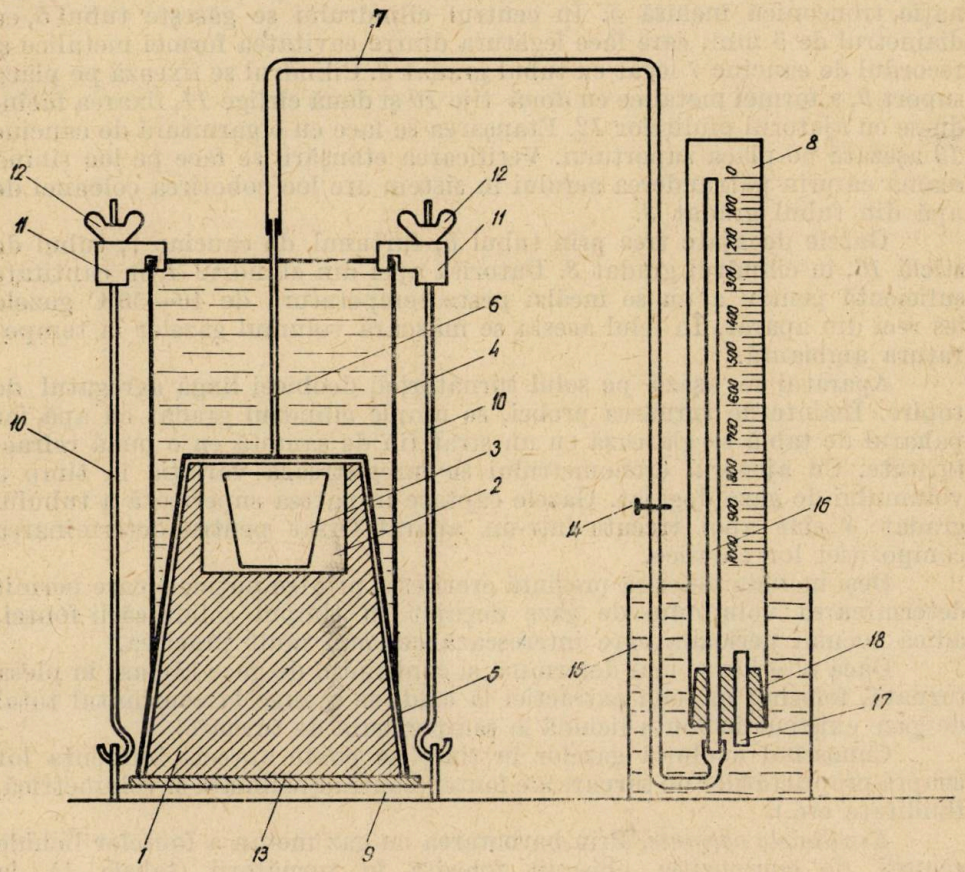


Fig. 1. — Aparat pentru captarea gazelor degajate în timpul solidificării și răcirii fontelor.
1 — Cochilă tronconică; *2* — cavitate cilindrică; *3* — pahar; *4* — cilindrul umplut cu apă; *5* — partea tronconică a cilindrului; *6* — tub metalic; *7* — tub cauciuc; *8* — cilindru gradat; *9* — placa suport; *10* — tije; *11* — cirlige de fixare; *12* — piulițe; *13* — garnitură de cauciuc; *14* — robinet; *15* — rezervor cu apă; *16* — tub de sticlă; *17* — tub de sticlă; *18* — dop de cauciuc.

Contracția liniară liberă s-a determinat cu ajutorul aparatelor descrise anterior [6], iar volumul de retasuri, pe baza greutății specifice [6]. Fluiditatea s-a măsurat cu ajutorul spiralei cu secțiunea de 0,52 cm^2.

S-a determinat volumul de gaze degajat în timpul răcirii și solidificării fontei. Prin aceasta s-a putut aprecia influența barbotării asupra degajării de gaze în perioada de solidificare și răcire, adică în perioada formării retasurilor.

În figura 1 este arătată schema aparatului folosit pentru captarea gazelor degajate în timpul solidificării și răcirii fontei. Aparatul constă

dintr-o formă metalică tronconică *1*, turnată din fontă, cu o cavitate cilindrică *2*, unde se aşază un pahar de tablă *3*, în care se toarnă cantitatea de fontă necesară. Peste forma metalică se aşază cilindrul *4*, cu o terminaţie tronconică închisă *5*. În centrul cilindrului se găseşte tubul *6*, cu diametrul de 5 mm, care face legătura dintre cavitatea formei metalice şi recordul de cauciuc *7* legat cu tubul gradat *8*. Cilindrul se fixează pe placa suport *9*, a formei metalice cu două tije *10* şi două cîrlige *11*, fixarea făcîndu-se cu ajutorul piuliţelor *12*. Etanşarea se face cu o garnitură de cauciuc *13* aşezată pe placa suportului. Verificarea etanşării se face pe loc ţinînd seama că prin pătrunderea aerului în sistem are loc coborîrea coloanei de apă din tubul gradat *8*.

Gazele degajate trec prin tubul *6*, furtunul de cauciuc *7*, tubul de sticlă *16*, în cilindrul gradat *8*. Datorită apei din cilindrul *4*, în cantitate suficientă pentru a nu se încălzi peste temperatura de 40—50°C gazele ies reci din aparat. În felul acesta se măsoară volumul gazelor la temperatura ambiantă.

Aparatul se aşază pe solul turnătoriei, deobicei lîngă agregatul de topire. Înainte de turnarea probei, se umple cilindrul gradat cu apă iar paharul de tablă se glazează cu un strat fin de şamotă cu o bună refractaritate. Cu ajutorul cronometrului se înregistrează variaţia în timp a volumului de gaze degajat. Gazele captate în partea superioară a tubului gradat *8* sînt apoi trecute într-un aparat Orsat pentru determinarea compoziţiei lor chimice.

Deşi metoda descrisă prezintă erori este printre puţinele care permit determinarea volumului de gaze degajat în timpul solidificării fontei, adică tocmai perioada care interesează cel mai mult practica.

Dacă ulterior se mai determină şi conţinutul de gaze rămase în piesa turnată, folosind metoda extracţiei la cald, se ajunge la conţinutul total de gaze existent în fonta lichidă la temperatura de turnare.

Cunoscînd evoluţia gazelor în timp se poate aprecia influenţa lor asupra proprietăţilor de turnare ale fontei (contracţie liniară şi volumetrică, fluiditate etc.).

Rezultatele obţinute. Prin barbotarea cu gaz metan a fontelor lichide cenuşii de compoziţie obişnuit folosită în turnătorii (tabela 1), la temperatura de 1 360—1 370°C, timp de 120 secunde, se constată (tabela 2) că dilatarea iniţială creşte cu 20—40%. În cazul fontelor nebarbotate cu gaz metan dilatarea iniţială este cuprinsă între 0,110—0,170%, în timp ce la fontele barbotate, între 0,150—0,225%.

Contracţia anteperlitică scade cu 10—15%, fiind cuprinsă între 0,420—0,560% la fontele nebarbotate şi între 0,365—0,460% la fontele barbotate cu gaz metan.

Dilatarea perlitică în urma barbotării fontei cu gaz metan se micşorează într-o măsură însemnată (tabela 2), rareori depăşind valoarea de 0,030%.

În aceste condiţii, contracţia liniară liberă totală a fontelor barbotate cu gaz metan se micşorează cu mai mult de 30—40%.

Volumul de retasuri la fontele studiate variază între 1,0—1,7%. În urma barbotării fontelor cu gaz metan tendinţa de formare a retasurilor

Tabela 1

Nr. șarjei *)	Compoziția chimică, %						
	C total	C grafit	Si	Mn	P	S	C +1/3 (Si +P)
1	3,31	1,98	1,65	0,60	0,23	0,052	3,93
1*b*	3,34	2.12	1,67	0,61	0,24	0,053	3,97
2	3,28	2,18	2,61	0,70	0,15	0,031	4,20
2*b*	3,45	2,62	2,60	0,72	0,14	0,032	4,36
3	3,24	1,85	2,18	0,61	0,23	0,033	4,04
3*b*	3,26	2,00	2,22	0,63	0,23	0,033	4,07
4	3,36	1,93	2,50	0,68	0,23	0,042	4,27
4*b*	3,42	2,02	2,49	0,68	0,42	0,045	4,33
5	3,40	1,96	2,35	0,83	0,16	0,043	4,23
5*b*	3,45	2,38	2,38	0,85	0,17	0,042	4,30
6	3,46	1,91	1,84	0,71	0,17	0,041	4,13
6*b*	3,43	2,06	1,81	0,72	0,17	0,040	4,09
7	3,36	2,30	2,24	0,62	0,24	0,042	4,18
7*b*	3,29	2,42	2,26	0,61	0,24	0,042	4,12

*) Litera *b* din această tabelă precum și în cele următoare indică fontele barbotate cu gaz metan.

Tabela 2

Nr. șarjei	Duritatea H_B	Contracția liniară liberă, %			
		Dilatare inițială	Contracție anteperlitică	Dilatare $\gamma \rightarrow \alpha$	Contracție *) totală
1	229	0,155	0,390	0,045	1,190
1*b*	228	0,200	0,375	0,020	1,115
2	196	0,125	0,445	0,070	1,250
2*b*	192—212	0,150	0,380	0,050	1,180
3	210—216	0,200	0,560	0,025	1,345
3*b*	232	0,225	0,405	0,005	1,175
4	229	0,150	0,460	0,030	1,280
4*b*	236	0,200	0,360	0,005	1,305
5	216	0,125	0,460	0,065	1,270
5*b*	219—214	0,225	0,365	0,030	1,115
6	229	0,130	0,460	0,035	1,295
6*b*	217—226	0,205	0,380	0,020	1,115
7	238—231	0,200	0,500	0,035	1,265
7*b*	229	0,210	0,360	0,030	1,120

*) Contracția postperlitică s-a considerat la toate fontele egală cu 1%.

scade brusc, pentru fontele date, volumul de retasuri micşorîndu-se pînă la jumătate şi chiar mai mult (tabela 3).

Tabela 3

Nr. şarjei	Greutatea specifică kg/dm³	Greutatea conului în aer kg	Greutatea conului în apă kg	Volumul real dm³	Volumul ideal dm³	Volumul de retasuri %
2	7,308	7,967	6,862	1,105	1,090	1,357
2*b*	7,218	8,162	7,022	1,140	1,130	0,870
3	7,160	8,197	7,035	1,162	1,144	1,548
3*b*	7,129	7,952	6,831	1,121	1,115	0,535
4	7,144	8,102	6,961	1,141	1,134	0,612
4*b*	7,199	7,735	6,650	1,085	1,074	1,101
5	7,196	8,780	7,510	1,270	1,220	3,130
5*b*	7,240	7,980	6,850	1,130	1,102	2,470
7	7,198	7,707	6,612	1,095	1,084	1,004
7*b*	7,251	8,143	7,012	1,131	1,123	0,707

Fluiditatea fontei în urma barbotării cu gaz metan practic nu s-a schimbat.

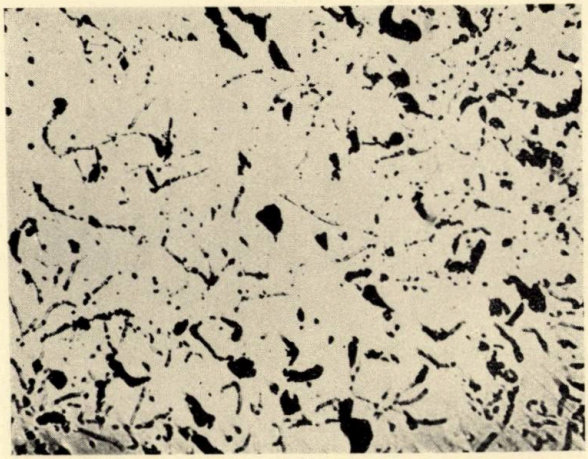
După cum se vede, barbotarea fontelor cu gaz metan duce la o îmbunătăţire importantă a proprietăţilor de turnare, în special micşorînd tendinţa de formare a retasurilor. Acest lucru prezintă o importanţă practic deosebit de mare, întrucît folosind barbotarea cu gaz metan a fontei lichide se poate micşora sau chiar evita posibilitatea de formare a porozităţii (microretasurilor) în diferite piese, fără a aduce modificări în tehnologia de formare. Aceasta mai ales în cazurile cînd se schimbă calitatea fontei brute din încărcătură, cînd în practică se constată un procent mai ridicat de defecte.

De menţionat în special în cazul fontelor brute Călan, caracterizate uneori printr-un volum de retasuri foarte ridicat, barbotarea lor cu gaz metan duce la micşorarea bruscă a tendinţei de formare a retasurilor (tabela 4).

Tabela 4

Nr. şarjei	Compoziţia chimică, %						Greutatea specifică kg/cm³	Greutatea conului în aer kg	Greutatea conului în apă kg	Volumul real dm³	Volumul ideal dm³	Volumul de retasuri %
	C total	C grafit	Si	Mn	P	S						
1	3,68	2,91	1,99	0,70	0,19	0,036	7,102	9,430	8,063	1,347	1,325	3,770
1*b*	3,45	3,08	2,02	0,70	0,19	0,034	7,05	1,13	7,84	1,330	1,291	2,940
2	3,12	3,09	2,43	0,19	0,21	0,040	7,04	7,170	7,812	1,358	1,303	4,04
2*b*	3,48	3,15	2,41	0,60	0,78	0,041	7,164	9,195	7,870	1,325	1,283	3,160
3*)	3,54	1,52	0,90	0,54	0,12	0,10	7,101	4,375	3,741	0,634	0,616	2,823
3*b*	3,30	1,60	0,93	0,53	0,13	—	7,107	4,141	3,551	0,590	0,582	1,358

*) S-a folosit proba sferică cu ∅ 100 mm.



a)

b)

Fig. 2. — Structura fontei cenușii înainte de barbotare (*a*) și după barbotare (*b*) cu gaz metan. Mărire 150 ×.

La fontele Călan spre deosebire de fontele cenușii se constată uneori o mărire a contracției anteperlitice, ceea ce se poate explica prin scăderea conținutului de gaze din fonte în urma barbotării cu gaz metan.

Mărirea dilatării inițiale și micșorarea contracției anteperlitice prin barbotarea fontelor cenușii cu gaz metan, duce la micșorarea tendinței de formare a crăpăturilor la cald în piesele turnate.

Experiențele făcute în uzine au arătat că prin barbotarea fontelor cu gaz metan s-a îmbunătățit simțitor calitatea pieselor turnate, eliminîndu-se aproape complet o serie de rebuturi ca : microretasurile, retasurile concentrate, crăpăturile la cald la o serie de piese de mare răspundere.

Influența arătată a barbotării fontei lichide cu gaz metan asupra proprietăților de turnare ale acesteia se explică prin schimbările structurale ce au loc în timpul acestui proces.

Studiul microscopic al structurii arată că prin barbotarea fontei lichide cu gaz metan are loc o îmbunătățire a formei separărilor de grafit, în sensul că lamelele devin mai fine prin aceasta crescînd și numărul lor (fig. 2 *a* și *b*). Forma și numărul separărilor de grafit variază mult în fonte în funcție de debitul de gaz metan introdus în fontă, precum și de durata barbotării fontei. Schimbînd acești factori se pot obține o gamă variată pentru forma separărilor de grafit. Din acest motiv, durata de barbotare se alege în funcție de forma dorită a separărilor de grafit. În cazul experiențelor noastre s-a ales o durată de 120 secunde, cînd s-au obținut lamele de dimensiuni mijlocii.

Variația formei, mărimii și distribuției separărilor de grafit prin barbotarea fontei lichide cu gaz metan se explică prin crearea de noi centre de grafitizare, în urma disocierii gazului metan în fontă.

În același timp are loc și o oarecare creștere a gradului de grafitizare, ceea ce se vede din tabela 1.

Deși prin barbotarea fontei lichide cu gaz metan crește gradul de grafitizare, totuși duritatea fontelor nu scade (tabela 1) ceea ce se explică prin îmbunătățirea formei și micșorarea dimensiunilor separărilor de grafit.

Formarea centrelor de grafitizare în fonta lichidă prin separarea carbonului liber în urma disocierii gazului metan, creează condiții deosebite pentru cristalizarea primară, care conduc la un coeficient mai mic de contracție volumetrică și deci la un volum mai mic de retasuri. Desigur, numai creșterea arătată a gradului de grafitizare nu poate explica micșorarea tendinței de formare a retasurii așa cum reiese din experiențe (tabela 3).

Un rol important îl are și separarea carbonului liber care constituie centrii ideali pentru cristalizarea grafitului.

Mărirea dilatării inițiale indică o intensificare a grafitizării nu numai la sfîrșitul solidificării fontei, dar și în stare solidă.

Aceasta se poate explica numai prin existența unor condiții energetice mai favorabile, de prezența centrelor de grafitizare mult mai corespunzătoare și de rafinarea fontei în timpul procesului de barbotare.

Prin barbotarea fontelor cenușii lichide cu gaz metan, o dată cu îmbunătățirea formei, dimensiunilor și repartizării separărilor de grafit,

se constată, după cum era şi firesc, creşterea valorilor rezistenţei mecanice (tabela 5).

Tabela 5

Nr. şarjei	Fonta nebarbotată		Fonta barbotată	
	σ_{ri} kgf/mm²	f mm	σ_{ri} kgf/mm²	f mm
1	43	9	55	7
2	44	12	51	8
3	42	10	48	10
4	45	8	52	11
5	42	9	51	9

Cu alte cuvinte, barbotarea fontei lichide cu gaz metan duce la o modificare superioară a fontei, depăşind ca efect modificarea obişnuită a fontei pestriţe cu FeSi, SiCa sau Al. După cum se ştie [7], în ultimul caz proprietăţile de turnare şi mai ales fluiditatea precum şi tendinţa de formare a retasurilor sînt inferioare fontelor cenuşii obişnuite.

Pe de altă parte, modificarea fontelor cenuşii cu FeSi, SiCa şi Al, nu schimbă practic proprietăţile de turnare ale fontelor.

Aşadar, modificarea fontei prin barbotarea sa cu gaz metan este mult mai eficace pentru fontele cenuşii faţă de modificarea cu FeSi, SiCa sau Al. În acelaşi timp experienţele au arătat că pentru fontele pestriţe şi albe, barbotarea cu gaz metan nu dă întotdeauna rezultate mulţumitoare din punctul de vedere al modificării.

Prin captarea gazelor în timpul solidificării fontelor, folosind metoda arătată mai înainte, s-a constatat că la fontele barbotate cu gaz metan, volumul de gaze degajat în această perioadă este mai mare decît la fontele iniţiale. În tabela 6 se dă volumul de gaze degajat în cm³/100 g. În figura 3 este arătată variaţia în timp a degajării gazelor pentru două fonte (tabela 1, şarja 5 şi 5*b*).

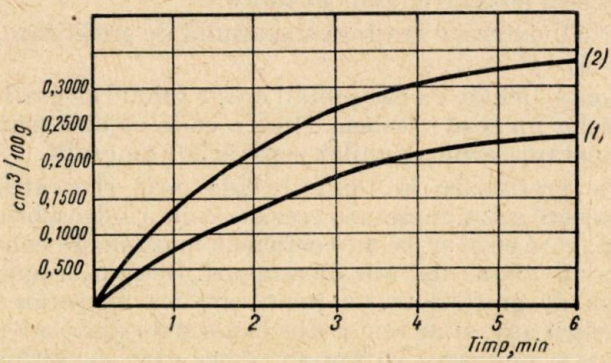


Fig. 3. — Curbele de degajare a gazelor în timpul solidificării fontei, nebarbotate (*1*) şi barbotate cu gaz metan (*2*).

Analiza gazelor captate arată o micşorare a proporţiei de hidrogen, oxigen şi oxid de carbon la fontele barbotate faţă de fontele iniţiale, turnate în aceleaşi condiţii (tabela 7).

Volumul mai mare de gaze degajate în timpul solidificării indică nu numai că fonta barbotată solidificată conţine o proporţie mai mică de gaze (ceea ce dealtfel se vede şi din determinările făcute pe probe călite, prin extragerea la cald), dar şi o viteză de degajare mai mare, ceea ce duce la o compactitate mai mare a fontei solidificate.

Tabela 6

Tratament \ Nr. șarjei	5	4	3	7	8	6	2
Nebarbotată	22,7	23,6	19,1	19,3	21,8	23,1	20,5
Barbotată	31,3	26,7	23,8	24,3	27,2	29,7	25,8

Tabela 7

Nr. șarjei	Vol. de gaze degajat în $cm^3/100$ g metal	Compoziția gazelor, %					
		CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
3*b*	23,0	8,8	5,8	26,0	6,4	0,60	52,4
3	18,9	7,8	4,2	44,3	15,9	0,90	26,90
4*b*	26,7	6,3	1,8	23,4	7,4	0,80	60,3
4	23,6	9,1	3,6	46,3	13,6	0,84	26,56
5*b*	31,4	10,4	3,4	23,0	8,0	1,2	54,0
5	22,7	6,8	6,8	39,4	15,2	0,8	31,0

Cu alte cuvinte, barbotarea fontei cu gaz metan, ca și cu alte gaze, provoacă o degazeificare a fontei în timpul barbotării și o intensificare a degajării lor în timpul solidificării și răcirii fontei lichide. Eliminarea gazelor dizolvate în fonta lichidă se face după un mecanism destul de complex [2]. În cazul barbotării fontei cu gaz metan se pot suprapune mai multe acțiuni : difuzia ionilor gazelor în bulele de gaz metan nedisociate, care spală fonta lichidă, ridicîndu-se spre suprafață ; difuziunea ionilor de gaze și în special de hidrogen în bulele de hidrogen, provenite prin disocierea parțială a gazului metan în fonta lichidă ; antrenarea bulelor de gaz de către incluziunile solide aflate în suspensie în fonta lichidă etc.

După cum se vede din analiza chimică a gazelor (tabela 7) în timpul barbotării sînt eliminate în special hidrogenul și oxigenul, ceea ce evident duc la îmbunătățirea fontei.

Din cele arătate mai sus se vede că barbotarea fontei cu gaz metan reprezintă un mijloc sigur de îmbunătățire a calității pieselor turnate, asigurînd în același timp atît mărirea proprietăților mecanice a fontei, cît și mărirea compactității pieselor turnate, micșorarea tendinței de formare a retasurilor și a tensiunilor interne, de formare a crăpăturilor la cald și la rece, păstrînd o bună fluiditate a fontei.

Celelalte mijloace de îmbunătățire a calității fontei turnată în piese (modificarea fontei cu FeSi, SiCa și Mg, mărirea cantității de oțel în încărcătură, supraîncălzirea fontei etc.) nu duc în același timp la îmbunătățirea proprietăților mecanice și a celor de turnare, în plus sînt și mai costisitoare.

Chiar în comparație cu celelalte gaze deobicei folosite în turnătorii pentru barbotarea fontei ca : azotul, argonul, bioxidul de carbon, hidrogenul etc., tratarea fontei cu gaz metan este mult mai ieftină, duce la o

mai mică cădere a temperaturii fontei, şi lucrul cel mai important, prin crearea de noi centre de grafitizare şi creşterea gradului de grafitizare, duce la mărirea compactităţii pieselor turnate.

Sînt necesare încă studii detaliate care să arate cînd anume este indicată barbotarea fontei cu gaz metan, compoziţia chimică optimă a fontei, durata de barbotare şi debitul necesar de gaz. Este necesar, de asemenea, să se cerceteze efectul barbotării fontei cu alte gaze care conţin gaz metan (gazul de furnal înalt, de cocs, de gazogen etc.).

Primită la redacţie la data de 7 septembrie 1959.

ВЛИЯНИЕ ПРОДУВАНИЯ МЕТАНОМ ЖИДКОГО ЧУГУНА НА ЕГО ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе исследуется влияние продувки метаном жидко-серого чугуна на его литейные свойства.

Указывается, что продувка серого чугуна метаном ведет к уменьшению линейной усадки и, в частности, склонности к образованию усадочных раковин.

Это объясняется структурным изменением, имеющим место во время продувки.

Далее показывается практическое и теоретическое значение процесса продувки чугунов метаном для улучшения качества чугунных отливок.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Прибор для улавливания газов, выделяемых во время затвердевания и остывания чугунов. 1 — изложница в форме усеченного конуса; 2 — цилиндрическая полость; 3 — стакан; 4 — цилиндр, заполненный водой; 5 — часть цилиндра, в форме усеченного конуса; 6 — металлическая трубка; 7 — резиновый шланг; 8 — мерный цилиндр; 9 — поддон; 10 — стержень; 11 — установочные крючки; 12 — гайки; 13 — резиновая прокладка; 14 — кран; 15 — бачек для воды; 16 — стеклянная трубка; 17 — стеклянная трубка; 18 — резиновая пробка.

Рис. 2. — Структура серого чугуна до продувки (*a*) и после продувки (*b*) метаном (× 150, без травления).

Рис. 3. — Кривые выделения газов во время затвердевания чугуна. 1 — без продувки и 2 — после продувки метаном.

INFLUENCE DU BARBOTAGE DU GAZ MÉTHANE DANS LA FONTE LIQUIDE, SUR LES PROPRIÉTÉS DE COULÉE

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient l'influence du barbotage du gaz méthane dans la fonte grise liquide, sur les propriétés de coulée de la fonte.

Ils montrent que cette opération mène à la réduction de la contraction linéaire et surtout à la réduction de la tendance à produire des retassures.

Ce fait est expliqué par les changements de structure ayant lieu pendant le barbotage.

Les auteurs montrent ensuite l'importance pratique et théorique du processus de barbotage du gaz méthane dans les fontes, pour l'amélioration de la qualité des pièces de fonte coulées.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. Appareil pour capter les gaz dégagés pendant la solidification et le refroidissement des fontes. *1*, Coquille tronconique ; *2*, cavité cylindrique ; *3*, verre ; *4*, cylindre rempli d'eau ; *5*, partie tronconique du cylindre ; *6*, tube métallique ; *7*, tube en caoutchouc ; *8*, cylindre gradué ; *9*, plaque-support ; *10*, tige ; *11*, crochets de fixation ; *12*, écrous ; *13*, garniture de caoutchouc ; *14*, robinet ; *15*, réservoir d'eau ; *16*, tube de verre ; *17*, tube de verre ; *18*, bouchon de caoutchouc.

Fig. 2. — Structure de la fonte grise avant le barbotage (*a*) et après le barbotage au gaz méthane (*b*). 150 ×.

Fig.3. — Courbes de dégagement des gaz pendant la solidification de la fonte, sans barbotage (*1*) et avec barbotage au gaz méthane (*2*).

BIBLIOGRAFIE

1. В. Бланк и А. Воляник, Сб. 23 Конгресс литейщиков, Машгиз, 1958.
2. В. Патерсон, Сб. 23 Конгресс литейщиков, Машгиз, 1958.
3. А. А. Горшков, Сб. Новое в теории и практике литейного производства, Машгиз, Свердловск, 1959.
4. А. А. Горшков, Литейное производство, 10(1958).
5. А. А. Горшков, Литейное производство, 8 (1954).
6. L. Sofroni, C. Cosneanu, Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *4* (1958).
7. — Studii şi cercetări de metalurgie, **IV**, *4* (1958).

METODĂ PENTRU DOZAREA SPECTROGRAFICĂ A GERMANIULUI ÎN CĂRBUNII MINERALI

DE

ŞTEFAN MANTEA, MARIA PETRESCU şi VENERA TRIŢĂ

Principiul metodei. Programul de cercetări întreprins în cadrul Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., cu privire la identificarea germaniului în materii prime indigene, a cuprins două grupe de materiale care în alte ţări constituie, la ora actuală, principala sursă de extragere a acestui metal şi anume :

— minereurile şi subprodusele metalurgiei neferoase, al căror studiu a condus la obţinerea unor rezultate interesante [1], [2];

— cărbunii minerali dintre care unii arată de asemenea prezenţa germaniului [3].

Atît într-un caz, cît şi în celălalt, determinările au fost făcute pe cale spectrografică, iar pentru conţinuturi foarte mici în germaniu, cum este cazul general al cărbunilor minerali, s-a recurs la concentrarea prealabilă a germaniului în probele care trebuiau analizate.

În literatură sînt descrise numeroase metode prin care determinările se fac folosindu-se un concentrat de germaniu realizat pe cale chimică [4], [5], [6], [7], [8]. Modul acesta de lucru urmăreşte, de obicei, transformarea germaniului din probă în tetraclorură care, avînd un punct de fierbere scăzut, poate fi uşor separată prin distilare şi utilizată apoi ca atare la determinările spectrografice, sau germaniul poate fi precipitat şi înglobat într-un material suport [7], [8].

Observaţiile făcute cu ocazia determinărilor în cazul cărbunilor de Lupeni, ne-au condus la punerea la punct a unei metode proprii pentru determinarea spectrografică cantitativă a germaniului, pe care o vom expune în cele ce urmează. Metoda face uz de unele faze ale metodelor existente, dar se diferenţiază de acestea, pe de o parte prin faptul că realizează concentrarea prealabilă a germaniului în probe printr-o precipitare consecutivă din distilat a sulfurii de germaniu şi a unei sulfuri de cupru adăugată intenţionat pentru a servi ca material suport, iar pe de altă parte prin alegerea

unei alte perechi analitice de linii spectrale, corespunzătoare scopului urmărit.

Pregătirea probelor. Procedeul de concentrare în germaniu a probelor de analizat comportă arderea cărbunelui, solubilizarea cenuşelor obţinute, distilarea tetraclorurii de germaniu, adăugarea ionului cupric în distilat şi precipitarea sulfurii de germaniu şi a sulfurii de cupru.

Arderea cărbunelui în astfel de condiţii încît germaniul conţinut să rămînă integral în cenuşă, duce la o concentrare a acestuia de 2—10 ori, în funcţie de proporţia de cenuşă a cărbunelui. Deoarece compuşii germanioşi, sînt mult mai volatili decît compuşii germanici [9], arderea trebuie executată cu mult exces de aer pentru a favoriza formarea oxidului superior de germaniu şi la temperatură relativ joasă, sub 700°C, pentru a împiedica volatilizarea oxidului inferior de germaniu care eventual totuşi s-ar fi format. Pentru realizarea acestor condiţii, probele de cărbuni au fost fin mojarate şi arse prin încălzire timp de 4 ore la temperatura de 650°C într-un cuptor cu mufa deschisă, în curent puternic de aer.

Pentru solubilizare s-au făcut încercări de dizolvare a cenuşelor în acizii azotic şi sulfuric (acidul clorhidric nu putea fi utilizat în această fază deoarece s-ar fi pierdut germaniul ca tetraclorură uşor volatilă). Tratamentul cu acid azotic, aplicat de alţi autori concentratelor metalifere în scopul dozării germaniului [8] nu a permis solubilizarea cenuşelor de cărbune. Utilizînd ca agent de dizolvare acidul sulfuric s-a realizat solubilizarea completă a cenuşei, dar prezenţa sulfaţilor a provocat dificultăţi la operaţia de distilare. S-a recurs atunci la dezagregarea cenuşelor prin topire cu diferiţi fondanţi, cele mai bune rezultate fiind obţinute prin topirea cenuşelor cu un amestec de carbonat şi azot de potasiu, în creuzet de platină şi dizolvînd topitura în acid azotic.

După aducerea la sec a soluţiei, sărurile rezultate au fost dizolvate într-o soluţie 6N de acid clorhidric, din care s-a distilat apoi tetraclorura de germaniu, realizîndu-se astfel separarea germaniului de ceilalţi componenţi ai probei de cenuşă. Colectarea tetraclorurii de germaniu s-a făcut în apă, pentru a evita pierderile prin volatilizare ; prin cercetarea spectrografică a soluţiilor rămase după distilare, s-a stabilit că în condiţiile noastre de lucru este nevoie de colectarea a circa 30 cm^3 distilat, pentru a capta, integral, germaniul conţinut într-un gram de cenuşe.

Precipitarea germaniului din distilat s-a făcut sub formă de GeS_2 cu ajutorul hidrogenului sulfurat [10]. Adăugînd distilatului o anumită cantitate de clorură cuprică, se obţine o dată cu sulfura de germaniu şi sulfura cuprică ce serveşte ca material suport în operaţiile ulterioare. Amestecul de sulfuri separat prin filtrare şi uscat, constituie materialul pe care se execută, în fază finală, analiza spectrală.

Concentraţia în germaniu a probei finale, poate fi reglată prin cantitatea de sulfură cuprică adăugată ca material suport. În felul acesta, pornind de la cenuşe cu un conţinut de germaniu foarte diferit putem să ne încadrăm într-un domeniu de concentraţii, optim pentru determinările spectrografice.

Un alt avantaj important îl constituie faptul că la sfîrşit, obţinînd acelaşi material (amestec de CuS şi GeS_2) indiferent de compoziţia chimică

a substanței de analizat, se poate utiliza totdeauna aceeași serie de probe etalon iar analiza spectrală se poate executa în condiții identice pentru o gamă largă de materiale cu conținut de germaniu (cenușe de proveniențe diferite, zguri de la focare, prafuri volatile etc.).

Metoda de lucru pentru pregătirea probei este următoarea :

Se arde în exces de aer la temperatura de 650°C o cantitate de cărbune care să furnizeze 0,5—1,0 g cenușă ; se topește în creuzet de platină 0,5—1 g cenușă, cu o cantitate de 5—8 g amestec 4 : 1 de K_2CO_3 și KNO_3. Sărurile utilizate la topire trebuie să fie lipsite de cloruri, pentru a se evita pierderile de germaniu sub formă de tetraclorură volatilă. Topitura se trece cantitativ într-un pahar Berzelius și se dizolvă în HNO_3. Soluția se aduce aproape la sec, iar sărurile obținute se trec în flaconul de distilare utilizînd 50 cm^3 apă distilată. Se asamblează piesele aparatului de distilare (fig. 1) și se pun 10 cm^3 apă distilată în recipientul de colectare (un cilindru gradat), în care se cufundă capătul refrigerentului.

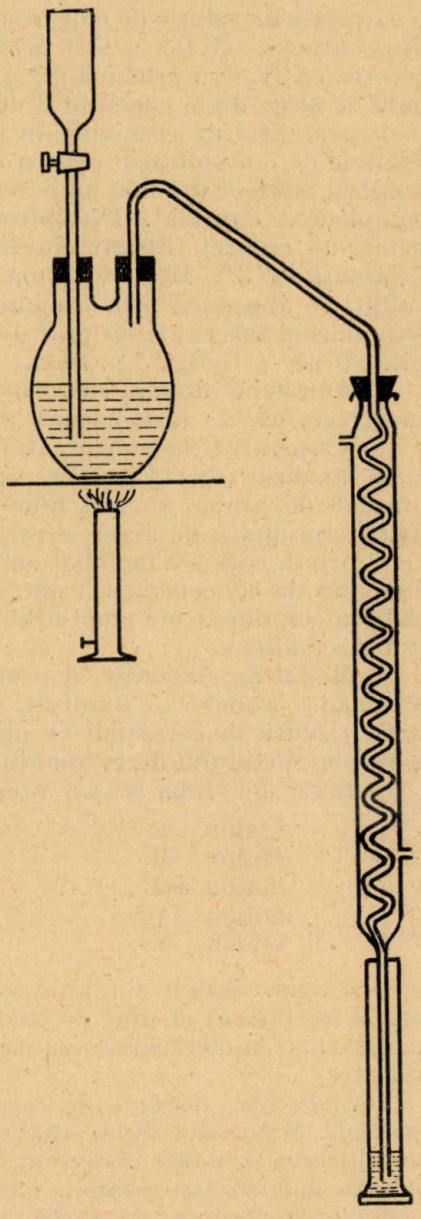


Fig. 1. — Aparatul de distilare.

Prin pîlnia cu robinet se toarnă în flaconul de distilare 50 cm^3 HCl (d = = 1,18), asigurîndu-se o aciditate a soluției de 6N în raport cu acidul clorhidric. După ce se deschide circuitul apei de răcire a refrigerentului, se pornește distilarea, încălzind flaconul la fierbere. Este convenabil ca distilarea să se execute cu viteza de 1 cm^3/min. Distilarea se oprește cînd s-au colectat 30 cm^3 distilat. Se spală refrigerentul prin sifonare cu aproximativ 20 cm^3 apă distilată. Distilatul și apa de spălare se trec într-un pahar Erlenmayer și se neutralizează cu o soluție de NaOH 40% în prezență de fenolftaleină ca indicator. Se trece soluția într-un pahar Berzelius și se saturează prin barbotare de H_2S. Acidulînd soluția cu o cantitate de HCl care să asigure o aciditate de 1 cm^3 HCl : 10 cm^3 soluție, se produce precipitarea sulfurii de germaniu albă (GeS_2). Se adaugă apoi sub agitare

o cantitate de soluţie de clorură cuprică de concentraţie 6,646 gCu/100 cm^3. Concentraţia soluţiei a fost astfel aleasă încît 1 cm^3 soluţie, după precipitarea cu H_2S să producă 0,1 g CuS ; cantitatea de clorură cuprică adăugată se alege după conţinutul de germaniu al cenuşei analizate, în aşa fel încît procentul de germaniu în precipitatul de sulfuri să fie cuprins între limitele de concentraţie pentru care s-a stabilit metoda spectrografică de analiză. Se trece din nou un curent de H_2S prin soluţie, pentru precipitarea completă a cuprului. Precipitatul de sulfuri (CuS + GeS_2) se filtrează printr-un creuzet filtrant cîntărit, se spală cu apă de hidrogen sulfurat acidulată cu 3% HCl, se usucă în etuvă şi se cîntăreşte. Precipitatul de sulfuri se amestecă prin mojarare în mojar de agat cu bioxid de staniu (standardul intern) şi cu praf de grafit spectral în proporţia : 20 p. precipitat (CuS + GeS_2), 3 p. SnO_2, 7 p. praf de grafit spectral.

Amestecul de mai sus constituie proba de analizat şi pentru analiza spectrografică se volatilizează 30 mg din acest amestec.

Prepararea etaloanelor. Avînd în vedere rolul pe care-l joacă în precizia analizei spectrografice cantitative, acţiunea diferitelor elemente prezente în probă, au fost folosite probe etalon cu o compoziţie chimică foarte apropiată de aceea a probei de analizat, deci formate din sulfură de cupru în care s-a înglobat sulfura de germaniu. Pentru acoperirea unui domeniu de concentraţii a germaniului în limitele 0,005—0,100%Ge, s-a elaborat un număr de cinci probe etalon cu conţinut variabil de germaniu şi binecunoscut.

Modul de elaborare al probelor etalon este identic cu cel aplicat la pregătirea probelor de analizat, cu deosebirea că în loc de distilat se foloseşte o soluţie de germanat de sodiu preparată în laborator, prin dizolvarea la rece a bioxidului de germaniu în soluţie de hidroxid de sodiu.

Seria de probe etalon preparate a fost următoarea :

etalon I	0,0053%Ge
etalon II	0,0117%Ge
etalon III	0,0250%Ge
etalon IV	0,0476%Ge
etalon V	0,1087%Ge.

Fiecare etalon s-a amestecat prin mojarare cu bioxid de staniu (standard intern) şi praf de grafit, în aceeaşi proporţie ca şi probele de analizat, iar la efectuarea analizei s-a folosit de asemenea 30 mg din acest amestec.

Stabilirea modului de lucru şi alegerea perechii analitice de linii spectrale. Materialul supus analizei spectrale fiind pulverulent, s-a utilizat volatilizarea sa în arc de curent continuu între electrozi de grafit. S-a ales metoda volatilizării totale a unei mici cantităţi de substanţă aşezată în craterul electrodului de grafit inferior (fig. 2), reuşind astfel să reducem efectul de distilare fracţionată (fenomen frecvent în metoda de volatilizare totală), şi să asigurăm o poziţie stabilă a flăcării arcului.

Electrodul purtător a fost legat la polul pozitiv al sursei de curent, deoarece excitaţia anodică asigură o mai bună sensibilitate şi reproductibilitate a analizei spectrografice [7].

Standardul intern (element de referință) a fost folosit pentru a corecta influența eventuală a condițiilor de excitare asupra intensității liniilor spectrale ale germaniului, ca și variațiile înnegririlor acestor linii pe placa fotografică, în urma developării ei. La dozarea germaniului, literatura indică folosirea în acest scop a următoarelor elemente : Bi[11], Pt[12], Cu[13], Ni[14] și Sn[7].

În metoda prezentă a fost adoptat staniul ca standard intern, dar spre deosebire de alți autori care l-au utilizat [7] s-a ales o altă pereche analitică, constituită din liniile spectrale Ge 2651,18 Å și Sn 2661,25 Å cu potențial de excitare sensibil egal (4,8 eV respectiv 4,86 eV). Perechea analitică aleasă face uz de linia germaniului cu cea mai mare sensibilitate absolută, care posedă totodată și o sensibilitate relativă foarte ridicată, fiind indicată pentru dozarea concentrațiilor foarte mici de germaniu.

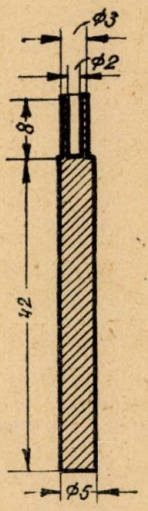


Fig. 2. — Forma electrodului inferior.

Standardul intern a fost adăugat atît probelor etalon cît și probelor de analizat, sub formă de SnO_2. Germaniul se află în probe sub formă de sulfură, care în seria de volatilizare a sulfurilor în arcul electric ocupă unul din primele locuri ; la temperatura înaltă a arcului voltaic bioxidul de staniu intrînd în reacție cu sulfurile prezente formează și el o sulfură ușor volatilă [15] realizînd astfel condiția foarte importantă în analiza spectrală cantitativă, volatilitatea similară a standardului intern cu aceea a elementului de dozat.

Proporția de SnO_2 în probe a fost astfel stabilită, încît înnegrirea liniilor din perechea analitică să fie aproximativă de același grad.

Construirea curbelor de lucru s-a făcut utilizînd determinările densitometrice ale liniilor spectrale din perechea analitică, atît, pentru probele etalon cît și pentru probele de analizat. Curba de lucru trasată în coordonate ΔS, log. C (fig. 3) prezintă o ușoară aplatizare în domeniul micilor concentrații, unde se manifestă mai accentuat influența fondului continuu din spectrogramă.

Curba de lucru, trasată în coordonate $\log \frac{I_{Ge}}{I_{Sn}}$, log. C, folosind intensitățile liniilor spectrale cărora li s-a aplicat corecția fondului, utilizînd tabelele de corecție ale lui V. K. Prokofiev [16], are o alură perfect rectilinie pe întregul domeniu de concentrații studiat (curba II din fig. 4).

Determinările făcute pentru o probă cu conținut ridicat de germaniu (proba B, figura 4) au condus la același rezultat pentru conținutul de germaniu, fie că determinarea s-a făcut cu, sau fără corecția fondului.

Tot în figura 4, sînt date rezultatele pentru probele C și D, cu conținut mai scăzut de germaniu. În tabela alăturată, sînt arătate comparativ, rezultatele pentru toate cele trei probe, fără corecția fondului (curba I), și cu corecția fondului (curba II). Se poate trage concluzia că pentru probele de cenușă la care se obține o concentrare mare a germaniului în amestecul de sulfuri, determinarea spectrografică se poate face pe curbe de lucru trasate direct în coordonate ΔS, log. C, utilizînd porțiunea recti-

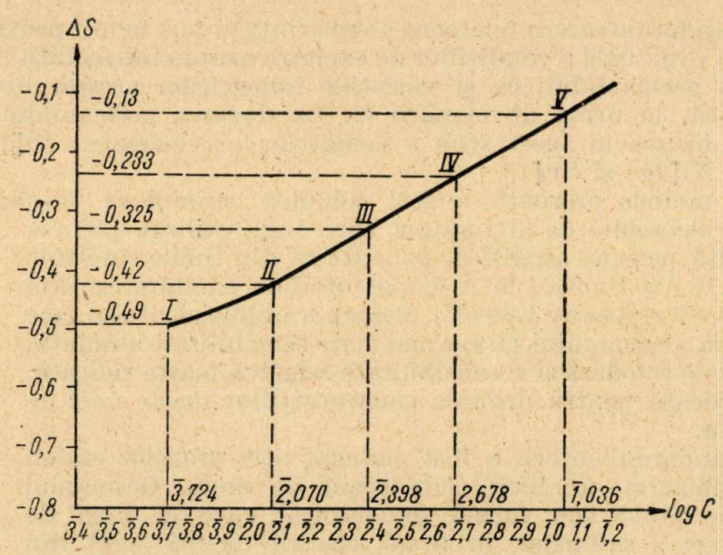


Fig. 3. — Curba de lucru fără corecţia fondului.

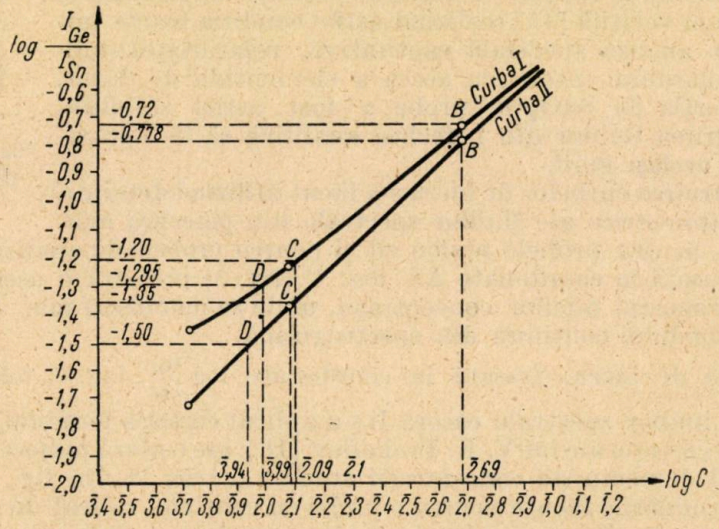


Fig. 4. — Influenţa corecţiei fondului asupra determinărilor.

Tabelă

Proba	% Ge determinat pe curba I	% Ge determinat pe curba II	% eroare a determinării fără corecţia fondului
B	0,0490	0,0490	—
C	0,0126	0,0123	+ 2,4
D	0,0098	0,0087	+12,6

linie a curbei de lucru pentru domeniul de concentrații 0,025—0,1% Ge, evitînd astfel operația laborioasă de corecție a fondului.

Pentru probele cu concentrația scăzută, este necesar să se construiască curbe de lucru în coordonate $\log C$, $\log \frac{I_{Ge}}{I_{Sn}}$ cu corecția fondului, avînd alură rectilinie și pentru domeniul de concentrații 0,005—0,05% Ge.

Precizia metodei a fost stabilită dozînd germaniul într-o serie de probe cu conținut cunoscut. Probele au fost preparate introducînd într-o cenușă lipsită de germaniu, o anumită cantitate din acest element (sub formă de soluție de germanat de sodiu). Materialul obținut a fost tratat chimic după procedeul stabilit (topire, solubilizare, distilare, precipitarea sulfurilor), iar proba obținută a fost supusă analizei spectrale. Rezultatele determinărilor au arătat că eroarea maximă este de 10%.

Încercările de reproductibilitate executate au arătat fluctuații de $\pm 4\%$ față de media determinărilor.

În privința sensibilității metodei, ținînd seama că procedeul de îmbogățire chimică permite o concentrare a germaniului de aproximativ 10 ori în proba supusă analizei spectrale față de proba inițială, și cum limita inferioară a determinărilor spectrografice ale metodei este de 0,005% Ge, rezultă că prin metoda expusă se poate doza germaniul pînă la 5 p.p.m.

În completarea expunerii, dăm mai jos condițiile de lucru în care au fost executate determinările.

Domeniul spectral : 2 500—3 500 Å,

Perechea de linii analitice folosite : Ge 2 651,18 Å,
Sn 2 661,25 Å.

Domeniul de concentrație : 0,005—0,1% Ge.

Aparatura și materialele utilizate :

— spectrograf cu optica de cuarț Q24 (Zeiss R.D.G.) ; se lucrează cu fanta = 0,010 mm ;

— sursa de excitare, arc de curent continuu, tensiune 120V, intensitate 9A ;

— micrometru MF_2 Zeiss, mărirea $\times 30$; se lucrează cu fanta 0,225 mm lățime, 11 mm înălțime ; scala logaritmică S ;

— electrozi de grafit pur spectral V.E.B. Elektrokohle Lichtenberg (R.D.G.), calitatea T_3 ;

— plăci fotografice : Spektral Platten Agfa, Blau Extrahart.

Se volatilizează 30 mg substanță constînd din :

20 p. precipitat de sulfuri
3 p. SnO_2
7 p. grafit spectral

Timpul de volatilizare : 2 min 30 s.

Pentru fiecare probă se fac cîte 3 înregistrări. Se ia ca valoare a înnegrirlor perechii de linii analitice, media valorilor determinate pe cele 3 spectrograme aparținînd aceleași probe.

Curbele de lucru se trasează în coordonate ΔS, log C fără corecţia fondului pentru domeniul de concentraţii 0,025—0,1 %Ge şi în coordonate $\log \frac{I_{Ge}}{I_{Sn}}$, log C, cu corecţia fondului pentru domeniul de concentraţii 0,005 — 0,05 %Ge.

Primită la redacţie la data de 7 septembrie 1959.

МЕТОД СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Изучая присутствие германия в каменных углях, авторы установили спектрографический метод дозирования германия, используя пробы угля, предварительно химически обработанного.

По сравнению с существующими методами предложенный метод отличается тем, что, с одной стороны, достигается предварительная концентрация германия в пробах, как путем последовательного осаждения из дистилата сульфида германия, так и специально присаженного в качестве носителя сульфида меди; с другой стороны, используется другая аналитическая пара спектральных линий.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Перегонный куб.
Рис. 2. — Вид нижнего электрода.
Рис. 3. — Рабочая кривая без внесения фоновой поправки.
Рис. 4. — Влияние фоновой поправки на определения.

MÉTHODE POUR LE DOSAGE SPECTROGRAPHIQUE DU GERMANIUM DANS LES CHARBONS MINÉRAUX

RÉSUMÉ

En étudiant la présence du germanium dans les charbons minéraux, les auteurs ont élaboré une méthode spectrographique pour le dosage du germanium à l'aide d'échantillons de charbon préalablement soumis à un traitement chimique.

En comparaison avec les méthodes existantes, la méthode employée est caractérisée par le fait qu'on réalise, d'une part, une concentration préalable du germanium dans les échantillons par la précipitation successive

dans le distillat du sulfure de germanium et d'un sulfure de cuivre, ajouté pour servir comme matériel-support et, d'autre part, par le fait qu'on utilise une autre paire analytique des lignes spectrales.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Appareil de distillation.
Fig. 2. — Forme de l'électrode inférieure.
Fig. 3. — Courbe de travail sans la correction du fond.
Fig. 4. — Influence, sur les déterminations, de la correction du fond.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Buzincu, M. Nicolaid, Révue de Métallurgie, Acad. R.P.R., **II**, 111 (1957).
2. J. Buzincu, M. Petrescu, Studii şi cercetări de metalurgie, *3*, 359 (1958).
3. St. Mantea, N. Petrescu, M. Petrescu, acest volum, p. 569.
4. R. Breckport, Ann. soc. sci. Bruxelles, *55* B, 160 (1935).
5. W. Geilman, K. Brunger, Z. anorg. allgem. Chem., *196*, 312 (1931).
6. Б. К. Веселовский, Зав. Лаб., 10, 372 (1941).
7. P. G. Harris, Anal. Chem., *26*, 737 (1954).
8. H. Goto, Yn. Yokoyama, The Science Rep. of the Research Inst. Tohoku University, Ser. A., *8*, 166 (1956).
9. F. H. Kunstmann, I. C. Hammersmo, Journ. Chem. Met. and Min. Soc. of South Africa, *56*, 11 (1955).
10. G. Chesneau, *Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale*. Ch. Béranger, Paris, 1912.
11. А. К. Русанов, Б. И. Бодунов, Завод. Лаб., 9, 183 (1940).
12. А. К. Русанов, В. М. Кострикин, Журн. прикл. *Хим.* СССР, 9, 2305 (1936).
13. M. E. Bristke, L. N. Varsovskaia, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. *12*, 455 (1948).
14. G. A. Mounot, Chim. anal., *35*, 274 (1953).
15. А. К. Русанов, *Спектральный анализ руд и минералов*. Госгеолиздат, Москва-Ленинград, 1948.
16. В. К. Прокофиев, *Фотографические методы количественного анализа металлов и сплавов*. Госгеолиздат, Москва—Ленинград, 1954.

PREZENȚA GERMANIULUI ÎN UNELE HUILE ȘI LIGNIȚI ROMÎNEȘTI

DE

ȘTEFAN MANTEA, NICOLAE PETRESCU și MARIA PETRESCU

Importanța germaniului pentru tehnică și răspîndirea sa în natură. Germaniul în stare pură a fost obținut, pentru prima oară, de C. Winkler în anul 1886. Deși era bine cunoscută influența sa favorabilă ca adaos în aliajele ușoare, în oțelurile inoxidabile sau aliajele de lipit cu aur, din cauza dificultăților economice de obținere, folosirea lui nu s-a putut dezvolta decît în ultimele decenii și anume o dată cu descoperirea unor proprietăți spectaculoase cu privire la semiconductibilitate. Studiile în această direcție au condus la aplicarea pe scară considerabilă a cristalelor de germaniu la producerea redresorilor solizi, la fabricarea diodelor cu germaniu și a transistorilor folosiți în radar, în telecomunicații și în toate cazurile unde este vorba de lungimi de undă foarte scurte. Ca urmare a acestor aplicații, începînd din anul 1948 cînd producția de germaniu din întreaga lume era de 450 kg, utilizarea largă pe care a luat-o acest metal a făcut ca producția sa să crească necontenit, ajungînd în anul 1955 la 32 000 kg.

Germaniul face parte din grupa metalelor rare. Mineralele sale caracteristice sînt argiroditul și germanitul, care reprezintă însă rezerve neînsemnate [1]. Sursele obișnuite pentru extragerea acestui metal sînt reprezentate de unele substanțe minerale care conțin urme sau proporții foarte mici de germaniu, dar care prin prelucrare sau folosire dau subproduse sau deșeuri în care metalul se poate concentra la o proporție favorabilă extracției. Literatura citează astfel concentrate de zinc cu conținut de 0,007—0,01% Ge [2], blendele de Missouri și Wisconsin, cu 0,01% Ge cărbunii minerali cu 0,002% sau mai puțin [3] etc.

În cazul minereurilor de zinc germaniul se concentrează în prafurile volatile sau în reziduurile de la purificarea soluțiilor de sulfați, al căror conținut ajunge la 0,01% Ge, iar în cazul cărbunilor extragerea se face

din praful coşurilor uzinelor de gaz, al căror conţinut atinge 0,5—1,0% Ge faţă de 0,002% Ge, cît conţine cărbunele brut [4]. Pentru a pune în evidenţă importanţa acestei din urmă surse, menţionăm că ea reprezintă astăzi principala materie primă pentru germaniu a Angliei [1].

Problema germaniului în R.P.R. Faţă de proprietăţile şi utilizările deosebit de interesante pe care le are acest element şi avînd în vedere compoziţia complexă a substanţelor minerale aflate în subsolul ţării noastre, Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. încă din anul 1955 şi-a pus problema găsirii unor surse indigene de germaniu. În acest scop, s-a elaborat un plan sistematic de cercetare al resurselor minerale şi au fost luate în studiu, mai întîi minereurile neferoase şi subprodusele acestei metalurgii. Rezultatele au fost publicate în 1957 [5] şi s-a constatat prezenţa germaniului în unele concentrate zincoase şi subproduse din metalurgia zincului precum şi în unele concentraţii de cupru, care astăzi fac obiectul unor încercări de extragere a metalului.

Concomitent au fost începute cercetări asupra prafurilor volatile şi asupra cenuşilor de focar de la diferite termocentrale, cu scopul detectării germaniului în produsele de ardere ale cărbunilor. Termocentralele fiind alimentate cu un amestec de cărbuni de provenienţe foarte diferite, cum era şi de aşteptat, nu s-au obţinut rezultate promiţătoare; în asemenea condiţii, dacă una din mine conţine germaniu iar celelalte nu, prin amestecarea diverşilor cărbuni metalul se diluează încît nu mai poate fi identificat, nici chiar în produsele de ardere.

Din această cauză, pentru lămurirea existenţei germaniului în cărbunii minerali, cercetarea trebuie executată, sistematic pe mine şi pe strate de cărbune. Ceva mai mult, dat fiind faptul că în straturile de cărbuni conţinutul de germaniu variază cu poziţia probei în strat, concentratia maximă găsindu-se, de obicei, în primii 10 cm de la acoperiş sau culcuş [6], trebuie să se ţină seamă de această distribuţie caracteristică în strat a metalului, atunci cînd se face recoltarea probelor.

Urmărind linia trasată încă din 1955 cu privire la germaniu, a cărei justeţe a fost confirmată în proiectul planului de dezvoltare a economiei naţionale pe anul 1959, în care se prevede intensificarea lucrărilor începute pentru realizarea într-un timp scurt a semiconductorilor pe bază de materii prime din ţară, s-a trecut la cercetarea în amănunt a straturilor de cărbuni. Avînd în vedere pe de o parte, că studiile executate în diferite ţări au arătat existenţa germaniului în special în huilă, iar pe de altă parte că ţara noastră posedă şi mari rezerve de lignit, am considerat indicat a începe studiul nostru cu mina Lupeni, care este cea mai mare mină furnizoare de huilă din ţară şi cu cercetarea bazinelor carbonifere de lignit de la Schitu-Goleşti şi Doiceşti, care sînt reprezentative pentru lignitul nostru.

Metodele de analiză şi modul de colectare a probelor. Avînd în vedere conţinutul mic de germaniu cuprins în general, în cărbune, studiul s-a efectuat asupra cenuşilor rezultate prin arderea cărbunilor, realizîndu-se astfel o concentrare a metalului de 2—10 ori dependentă de conţinutul de cenuşă al cărbunelui. Arderea s-a făcut la temperatură relativ joasă (650°C) pentru a preîntîmpina pierderile de metal sub formă de compuşi volatili.

La determinarea germaniului conținut în cenușă s-a folosit metoda spectrografică, care oferă nu numai rapiditate și simplitate comparativ cu analiza chimică, dar este totodată și o metodă foarte sensibilă, asigurînd recunoașterea prezenței elementelor, chiar dacă ele există în proporții foarte scăzute. Determinarea s-a făcut semicantitativ prin metoda urmăririi succesiunii apariției liniilor spectrale ale germaniului [7], prin metoda spectrelor de comparație [8] și cantitativ printr-o metodă originală pusă la punct de noi în acest scop [9].

La colectarea probelor s-a ținut seama de modul special în care germaniul se concentrează în strat, acordîndu-se o atenție deosebită probelor de cărbune din vecinătatea culcușului și acoperișului, iar pentru probele din grosimea stratului notîndu-se distanța pe normală față de acoperiș sau culcuș. În majoritatea straturilor de cărbune care conțin germaniu s-a verificat concentrarea acestui element în zonele dinspre culcușul și acoperișul stratului.

CONȚINUTUL DE GERMANIU AL CĂRBUNILOR CERCETAȚI

Mina Lupeni. Bazinul carbonifer din Valea Jiului, cel mai important din R.P.R., are forma unei albii cu lungimea de 48 km și lărgimea variabilă de 2—9 km. Mina Lupeni este situată în partea centrală a acestei albii, la vest de Petroșani, corespunzînd aripii de nord a bazinului, în care sînt prezente și bine dezvoltate toate cele 21 de straturi de cărbune existente în acest bazin [10].

Grosimea straturilor de cărbune este variabilă, începînd de la 0,3 metri pentru stratul nr. 0 (care de altfel nu are nici o valoare practică), ajunge la 7 metri pentru stratul nr. 5 și la 30 metri grosime medie pentru stratul nr. 3, numit stratul principal. În ordinea importanței după stratul principal nr. 3, urmează stratul nr. 5 a cărui parte superioară despărțită printr-o intercalație de marnă poartă numele de stratul „Paprica". Celelalte strate pot fi încadrate în grupa zăcămintelor subțiri fie că au o grosime medie mai mică de 1 metru (straturile nr. 1, 2, 6, 7, 9, 16, 17) fie că grosimea lor medie este cuprinsă între 1 și 2 metri (straturile nr. 8, 13, 14, 15 și 18). Grosimea medie a stratului nr. 4 depășește 2 metri.

În ce privește calitatea cărbunelui, potrivit criteriilor de clasificare ale Comitetului Economic European din cadrul O.N.U. aplicate de curînd și la noi, toate minele din Valea Jiului produc huilă. Un studiu recent [11] a arătat că în bazinul Valea Jiului, gradul de încărbunare a huilelor crește în direcția est-vest, atingînd un maxim la Lupeni, huila de Lupeni fiind superioară calitativ, tuturor celorlalte obținute din același bazin. Din studiul variației calității huilei de Lupeni pe straturi, se remarcă buna calitate a huilei din straturile nr. 3, 4 și 5, foarte buna calitate a huilei din straturile nr. 8 și 9 și mediocra calitate a huilei din straturile nr. 14—18.

În scopul detectării și studierii distribuției germaniului s-au colectat un număr de 166 probe de cărbune din mina Lupeni, în anul 1957 în lunile septembrie—noiembrie. În figura alăturată sînt arătate straturile în exploatare la mina Lupeni în diferitele blocuri tectonice (pătratele hașurate)

precum și numărul de probe colectate din fiecare strat (cifra din interiorul pătratului respectiv). Au fost luate probe din straturile în exploatare și în plus din stratul nr. 2 care nu se exploatează astăzi din cauza variației

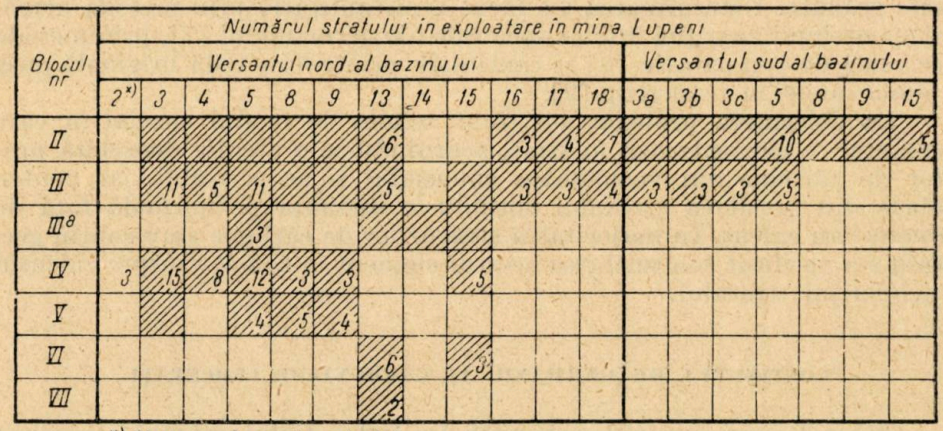


Fig. 1. — Planul probelor de cărbune colectate din straturile minei Lupeni.

grosimii sale. Rezultatele obținute prin studiul acestor probe sînt cuprinse în tabela 1.

Din analiza rezultatelor din tabela 1 se desprind următoarele concluzii :

Germaniul apare în 13 straturi din cele 15 studiate, în procente variabile, fiind concentrat mai ales în cărbunele de lîngă acoperiș și culcuș. Într-un procent mai ridicat și pe grosimi mai importante din strat, germaniul apare în următoarele straturi :

— în stratul 5 blocul III în primii 3 metri de pe culcuș într-o concentrație medie de 0,02%Ge în cenușă la un conținut de cenușă al cărbunelui de aproximativ 10%; în blocul IV în primii 2 metri de pe culcuș într-o concentrație de la 0,06 pînă la 0,005%Ge în cenușă. În primii centimetri de pe culcuș în blocul III, germaniul apare în proporție de 0,07%Ge în cenușă, concentrația maximă găsită în mina Lupeni ;

— în stratul 2 pe toată grosimea sa într-o concentrație de 0,01%Ge în cenușă ;

— în stratul 3 blocul IV, aproape în toată grosimea stratului (40 metri) însă în proporții mici (0,001—0,01%Ge în cenușă) ;

— în stratul 13, blocul II, III, VI aproape pe toată grosimea stratului într-o concentrație de la 0,03 pînă la 0,001%Ge în cenușă.

Pe grosimi mai mici de strat și în procente mai reduse germaniul apare și în straturile 4, 8, 9, 15, 16 și 17.

În straturile 18 nord și 3c sud nu s-a găsit germaniu.

Lignitul de Schitu-Goleşti. Pentru cercetarea prezenței germaniului în lignitul din acest bazin carbonifer s-au colectat un număr de 18 probe

Tabela 1

Analiza probelor de cărbune din mina Lupeni

Stratul nr.	Blocul nr.	Locul de unde s-au luat probele	Distanța de la acoperiș m	Distanța de la culcuș m	Cenușă %	Ge în cenușă %
2	IV	Orizont 543 Galeria transversală	0,025	—	6,8	0,010
			0,500	—	5,7	0,015
		1 est	—	0,025	11,5	0,005
3	III	Orizont 650 Abataj cameră nr. 2	0,025	—	10,0	sub limită*)
			0,500	—	5,0	”
			1,000	—	5,0	”
			3,000	—	8,3	”
			4,000	—	15,0	0,005
			—	4,000	20,0	sub limită
			—	3,000	6,6	0,005
			—	2,000	10,0	sub limită
			—	0,500	10,0	0,005
			—	0,100	14,0	0,010
			—	0,025	13,3	0,011
	IV	Orizont 543 Abataj frontal 1 est	0,025	—	19,3	0,001
			0,500	—	10,0	sub limită
			1,000	—	5,0	0,008
			2,000	—	5,0	sub limită
			4,000	—	5,0	0,001
			5,000	—	3,6	0,001
			10,000	—	10,0	sub limită
			15,000	—	8,0	0,001
			10,000	—	21,4	0,010
			30,000	—	12,0	0,015
			40,000	—	38,0	0,005
			—	3,000	20,0	0,010
			—	0,500	32,0	0,001
			—	0,200	6,6	0,008
			—	0,040	6,2	0,008
3a sud	III	Orizont 637 Galeria transversală „Roșia”	0,025	—	25,0	sub limită
			0,500	—	6,6	0,005
			—	0,025	31,6	sub limită
3b sud	III	Orizont 637 Galeria transversală „Roșia”	0,025	—	20,0	sub limită
			0,500	—	10,0	”
			—	0,025	15,0	0,008
3c sud	III	Orizont 637 Galeria transversală „Roșia”	0,025	—	13,3	sub limită
			0,500	—	18,3	”
			—	0,025	35,0	”
4	III	Orizont 565	0,040	—	36,6	sub limită
			0,500	—	5,0	”
			1,000	—	8,3	”
			—	0,500	8,3	0,005
			—	0,025	10,0	0,001

*) mențiunea *sub limită* indică faptul că germaniul lipsește din proba cercetată sau se află într-o concentrație inferioară celei de 0,001% , limita de sensibilitate a metodei folosite.

Tabela 1 (continuare)

Stratul nr.	Blocul nr.	Locul de unde s-au luat probele	Distanța de la acoperiș m	Distanța de la culcuș m	Cenușă %	Ge în cenușă %
4		Orizont 480	0,050	—	54,2	sub limită
			0,500	—	7,1	,,
			1,000	—	40,2	,,
			1,500	—	7,1	,,
			2,000	—	6,6	,,
			—	0,500	5,7	,,
			—	0,050	7,5	0,008
			—	0,025	7,1	0,010
5 sud	II	Orizont 594 Galeria direcțională	0,025	—	11,6	0,005
			0,500	—	10,0	0,010
			—	1,000	11,6	0,010
			—	0,500	6,6	sub limită
			—	0,025	10,0	,,
		Orizont 630 Abataj cameră	0,025	—	13,3	0,001
			0,500	—	18,3	sub limită
			—	1,000	10,0	,,
			—	0,500	3,3	0,008
			—	0,025	8,3	0,005
	III	Orizont 637 Galeria transversală „Roșia"	0,025	—	5,0	sub limită
			0,500	—	6,6	0,010
			—	1,000	3,3	sub limită
			—	0,600	1,7	,,
			—	0,025	13,3	—
	III	Orizont 565	0,025	—	5,7	0,008
			0,500	—	2,8	sub limită
			1,000	—	4,3	,,
			2,000	—	34,2	,,
			—	5,000	28,5	,,
			—	3,000	8,6	0,020
			—	1,000	31,4	0,005
			—	0,500	10,0	0,020
			—	0,300	10,0	0,018
			—	0,040	8,0	0,060
			—	0,025	7,1	0,075
	IIIa	Orizont 480 Galeria direcțională	0,025	—	76,6	sub limită
			0,500	—	18,3	0,010
			—	0,025	25,0	sub limită
	IV	Orizont 480 (Paprica)	0,100	—	12,8	0,001
			0,500	—	7,1	sub limită
			—	0,025	37,1	,,
	IV	Orizont 480	0,025	—	16,6	sub limită
			0,500	—	10,0	,,
			2,000	—	8,8	,,
			4,000	—	16,6	,,
			5,000	—	10,0	0,005
			6,000	—	4,3	0,008

Tabela 1 (continuare)

Stratul nr.	Blocul nr.	Locul de unde s-au luat probele	Distanța de la acoperiș m	Distanța de la culcuș m	Cenușă %	Ge în cenușă %
5	IV	Orizont 480	—	0,500	1,7	0,005
			—	0,050	2,5	0,050
			—	0,025	7,1	0,063
	V	Orizont 480	0,025	—	13,3	sub limită
		Galeria transversală nr. 4	—	3,000	5,0	”
			—	0,500	6,6	”
			—	0,025	18,3	”
8	IV	Orizont 480	0,025	—	11,0	sub limită
			—	0,500	27,0	”
			—	0,025	24,0	”
	V	Orizont 500	0,025	—	18,5	sub limită
			0,050	—	27,0	”
			—	0,500	7,1	”
			—	0,070	23,0	0,001
			—	0,025	10,0	0,005
9	IV	Orizont 480	0,025	—	7,1	0,010
			—	0,500	7,1	sub limită
			—	0,025	5,7	”
	V	Orizont 500	0,025	—	5,7	sub limită
			—	0,400	13,0	”
			—	0,025	10,0	”
13	II	Orizont 480	0,025	—	10,0	0,010
			0,060	—	10,0	0,010
			0,100	—	4,3	0,005
			1,000	—	5,7	sub limită
			—	0,500	5,7	”
			—	0,025	20,0	0,002
	III	Orizont 480	0,025	—	10,0	0,030
			0,050	—	10,0	0,020
			0,500	—	3,3	0,001
			1,500	—	16,6	0,002
			—	0,025	11,6	sub limită
	VI	Orizont 800 Galeria de bază	0,025	—	5,7	0,015
			0,100	—	6,5	0,010
			0,600	—	7,1	0,010
			0,700	—	4,2	sub limită
			1,800	—	10,2	0,010
			—	0,025	4,2	sub limită
	VII	Orizont 800 Galeria de bază	0,025	—	7,1	0,008
			1,000	—	11,4	sub limită

Obs. : înspre culcuș nu s-au putut lua probe.

Tabela 1 (continuare)

Stratul nr.	Blocul nr.	Locul de unde s-au luat probele	Distanţa de la acoperiş m	Distanţa de la culcuş m	Cenuşă %	Ge în cenuşă %
15 sud	II	Orizont 480	0,025	—	10,0	0,005
			0,500	—	28,5	sub limită
			1,000	—	8,6	”
			—	0,500	10,0	”
			—	0,025	12,8	”
15	IV	Orizont 480	0,025	—	10,0	0,002
			0,500	—	4,3	sub limită
			1,000	—	37,0	”
			1,300	—	6,6	0,002
			—	0,025	4,3	0,001
	VI	Orizont 530 Galeria direcţională	0,025	—	18,3	sub limită
			0,500	—	6,6	”
			—	0,025	15,0	”
16	II	Orizont 400 Galeria de bază	0,025	—	18,5	0,008
			0,500	—	40,0	sub limită
			—	0,025	15,7	0,001
	III	Orizont 480	0,025	—	8,6	0,002
			0,500	—	11,2	0,002
			—	0,025	74,2	sub limită
17	II	Orizont 400 Galeria paralelă	0,025	—	21,4	0,008
			0,100	—	22,8	sub limită
			—	0,500	10,0	0,005
			—	0,025	11,4	0,003
	III	Orizont 480	0,025	—	24,2	sub limită
			0,500	—	4,3	”
			—	0,025	67,0	”
18	II	Orizont 400 Galeria paralelă	0,025	—	7,1	sub limită
			0,075	—	17,0	”
			0,200	—	17,0	”
			0,300	—	8,6	”
			0,400	—	25,7	”
			0,500	—	20,0	”
			—	0,025	21,0	”
	III	Orizont 480	0,025	—	40,0	sub limită
			0,500	—	6,6	”
			1,000	—	5,0	”
			—	0,025	38,5	”

din trei mine situate în centrul şi extremităţile bazinului exploatat astăzi şi anume din minele Pescăreasca, Jugur şi Berevoeşti. La colectare s-a ţinut seama, de asemenea, de distribuţia germaniului în grosimea stratului luîndu-se mai multe probe pe normala sa la distanţe cunoscute faţă de acoperiş sau faţă de culcuş.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Analiza probelor de cărbune din bazinul Schitu-Goleşti

Mina	Locul de unde s-au luat probele	Distanța de la acoperiș m	Distanța de la culcuș m	Cenușă %	Ge în cenușă %
Pescăreasca	Orizont 9	0,025	—	25,7	sub limită
	Abataj cameră 9	0,600	—	13,0	„
		—	0,025	54,2	„
	Orizont 7	0,025	—	35,7	sub limită
	Abataj cameră 7	0,800	—	3,3	„
Jugur	Orizont 639	0,025	—	20,0	sub limită
		0,050	—	14,5	„
	Abataj cameră 5	0,800	—	10,0	„
		—	0,025	15,7	0,010
	Orizont 555	—	0,700	10,0	sub limită
	Planul de extracție	—	0,025	20,0	0,008
Berevoești	Orizont 422	0,025	—	17,0	0,030
	Raion 2	0,500	—	11,0	sub limită
		—	0,025	8,5	0,010
	Orizont 439	0,025	—	9,9	0,002
	Raion 2	0,500	—	14,0	sub limită
	Orizont 456	0,025	—	18,5	0,002
		0,250	—	49,0	sub limită

Din analiza datelor de mai sus rezultă că lignitul de Schitu-Goleşti conține germaniu, dar într-o concentrație mai scăzută decît huila de Lupeni ; de altfel pentru o serie de probe, aceasta se explică prin conținutul mai ridicat de cenușă al lignitului. Analiza probelor cercetate arată la mina Berevoești un conținut de germaniu care ar putea prezenta interes din punct de vedere practic.

Alte mine de lignit cercetate. Menționăm cu această ocazie alte cîteva determinări de sondaj cu privire la conținutul de germaniu în ligniți și anume :

La mina Șotînga din bazinul Doicești, stratul de lignit cercetat pe un număr restrîns de probe a arătat, în unele puncte, un conținut de germaniu de 0,05% în cenușă, ceea ce este foarte interesant. De altfel, rezultatele favorabile obținute aici ne-au sugerat ideea verificării prezenței germaniului și în bazinul Schitu-Goleşti.

La exploatarea minieră Rovinari, alte cîteva probe de lignit cercetate nu au arătat prezența germaniului.

UNELE ASPECTE ALE EXTRAGERII GERMANIULUI DIN CĂRBUNE

Cu privire la posibilitățile de valorificare a conținutului de germaniu din huila de la mina Lupeni și a lignitului de la Schitu-Goleşti, trebuie să ținem seama de comportarea germaniului la spălarea și arderea cărbunelui, eventual la cocsificarea și gazeificarea lui.

S-a constatat astfel prin diverse studii [3] și s-a verificat și prin studiul de față, că conținutul de germaniu în cenușă este invers proporțional cu conținutul de cenușă în cărbune. Aceasta a dus la concluzia că germaniul este conținut în partea organică a cărbunelui, [3] și deci îndepărtarea unei cantități cît mai mari de substanță minerală înaintea arderii cărbunelui, duce la concentrarea germaniului existent într-o cantitate mult mai mică de cenușă. Pentru îndepărtarea substanțelor minerale din cărbune, spălarea este o metodă foarte eficace și prin aplicarea ei [12] s-a reușit să se dubleze concentrația germaniului în cenușa obținută prin arderea unui cărbune ce conținea germaniu.

La arderea cărbunelui, comportarea germaniului depinde atît de temperatură, cît și de caracterul mai mult sau mai puțin oxidant al atmosferei de lucru. Încercări făcute în laborator [12] în atmosferă oxidantă, au arătat că germaniul rămîne practic integral în cenușă la arderea cărbunelui la 800°C și chiar la 1050°C pierderile de germaniu prin volatilizare sînt destul de mici (5—8%). În condițiile practice de ardere în focarele cazanelor centralelor de forță, germaniul nu rămîne însă integral în cenușă, pierderile lui prin volatilizare fiind evaluate de la cîteva procente pînă la 70% din cantitatea de germaniu aflată în cărbune. A. I. Headlee a preconizat [3] că dacă se ia în considerație extracția germaniului din cenușa de cărbune, se pot eventual adăuga cărbunelui anumiți compuși care să rețină majoritatea germaniului în cenușă.

La cocsificarea cărbunelui, s-a constatat [3], [12] că majoritatea germaniului rămîne în cocs, pierderile prin volatilizare fiind mici (5—10%) din germaniul conținut în cărbune.

La arderea cărbunelui în prezența unei cantități limitate de aer, pentru producerea gazului de gazogen, majoritatea germaniului este antrenată cu gazul, probabil sub formă de oxizi sau sulfuri inferioare, care peste 700°C sînt foarte volatile. Dacă gazul este răcit înainte de ardere, germaniul se regăsește integral în pulberea neagră care se depune și care conține 70% carbon ; din cărbuni cu un conținut inițial de 0,003% Ge, s-a obținut în Anglia o pulbere neagră în care concentrația germaniului atingea 0,2% Ge. Dacă gazul se arde încă cald, componenții metalici trec în oxizi superiori care se depun în părțile reci ale canalelor de fum ; în Anglia depozitele de acest tip constituie cea mai bogată sursă de germaniu : dintr-un cărbune cu un conținut inițial de 0,003% Ge, se obțin pulberi de acest tip în care concentrația germaniului atinge 0,6%—0,9% Ge. În concluzie, cele mai favorabile condiții de concentrare a germaniului le oferă instalațiile de producere a gazului de gazogen, cu arderea gazului înainte de a se răci ; în prafurile volatile de la asemenea instalații media conținutului în germaniu este de 0,5% Ge. Această sursă de extragere a germaniului reprezintă însă cantități relativ mici.

Prafurile volatile obținute în generatorii de gaz de apă conțin proporții mult mai scăzute de germaniu. Explicația ar putea fi găsită în faptul că atmosfera de lucru în acest caz este prea reducătoare [12], condiții în care germaniul este probabil redus complet și combinîndu-se cu fierul este reținut în cenușă.

În general concentrația în care apare germaniul în cărbuni nu justifică exploatarea și prelucrarea acestora numai pentru extragerea germaniului. Cea mai mare parte a cheltuielilor legate de exploatarea cărbunelui trebuie să fie acoperite de cărbune ca sursă de căldură în focarele obișnuite. Calea cea mai indicată pentru o extracție în mare a germaniului din cărbuni, constă în alegerea unor cărbuni cu puțină cenușă bogați în germaniu, spălarea și arderea lor în instalații speciale în care majoritatea germaniului să rămînă în cenușă. În 1953 se aprecia că proporția minimă de germaniu în cenușa de cărbune pentru o extracție rațională este de aproximativ 0,05%. Evident că pe măsura progreselor tehnologiei de extracție a germaniului, această limită inferioară este susceptibilă să se deplaseze spre valori mai mici.

CONCLUZII

Studiul distribuției germaniului în straturile de cărbune de la mina Lupeni a arătat că germaniul se află în concentrație maximă în primii 10 cm de cărbune fie dinspre acoperiș, fie dinspre culcuș, concentrația lui scăzînd spre mijlocul stratului.

Dintre straturile mai bogate în germaniu, în mod deosebit atrage atenția stratul nr. 5. Un conținut mai ridicat de germaniu îl prezintă zona de la baza acestui strat în blocul III nord, unde o pătură de cărbune cu grosimea de 3 metri dă o cenușă cu 0,02%Ge, atingîndu-se chiar 0,07%Ge în imediata apropiere a culcușului. Tot în vecinătatea culcușului stratului nr. 5 în blocul IV nord, se află o altă concentrație mare a germaniului (0,06%Ge în cenușă).

În unele straturi germaniul a fost găsit aproape pe toată grosimea stratului cum este cazul straturilor nr. 2, 3 (blocul IV) și nr. 13.

Este interesant de remarcat că probele de cărbune care au arătat prezența germaniului, reprezintă în general un cărbune cu conținut scăzut de cenușă (sub 10%, mai rar 10—15%).

În ce privește lignitul în general și bazinul Schitu-Golești în special, deși ne bazăm pe un număr mai mic de rezultate ce pot fi considerate mai degrabă drept puncte de orientare, se desprinde totuși concluzia că straturile noastre de lignit pot prezenta și ele aspecte interesante cu privire la existența germaniului. Așa de exemplu, în două din cele trei mine cercetate la Schitu-Golești, s-a constatat prezența germaniului, iar dacă ținem seama că în probele de lignit respective, conținutul de cenușă este de cel puțin două ori mai mare decît în cele mai bune probe de huilă Lupeni, rezultă că proba de lignit a cărei cenușă arată 0,03%Ge, conține aproximativ tot atîta germaniu cît conține cea mai bună probă de huilă.

Din cele arătate mai sus, rezultă fără îndoială, că unele dintre stratu-rile noastre de cărbuni, cînd este vorba de conţinutul de germaniu, pot fi considerate echivalente cu cele care în străinătate servesc astăzi drept surse pentru extragerea acestui metal.

Pentru a trage o concluzie definitivă este necesară însă studierea tuturor zăcămintelor de cărbuni din ţară. În tabela 3 este arătat numărul minelor de cărbuni cercetate de noi comparativ cu numărul exploatărilor din ţară.

Tabela 3

Natura cărbunilor	Nr. de exploatări miniere	Nr. minelor	Numărul minelor cercetate
Lignit şi cărbune brun	17	41	5
Huilă Valea Jiului	6	6	1
Huilă Banat	7	9	nici una
Huilă diverse	2	2	nici una

Rezultă că ceea ce s-a făcut pînă în prezent în această direcţie este încă puţin şi socotim necesar luarea de măsuri corespunzătoare ca problema identificării germaniului să se extindă, cît mai urgent, la toate minele astăzi în exploatare şi pentru toate sorturile de cărbune. Partea cea mai delicată în această problemă fiind aceea a colectării probelor trebuie să i se dea atenţia cuvenită, şi ea nu va putea fi temeinic rezolvată fără colabo-rarea strînsă şi permanentă a serviciilor geologice ale exploatărilor.

Primită la redacţie la data de 7 septembrie 1959.

ПРИСУТСТВИЕ ГЕРМАНИЯ В НЕКОТОРЫХ КАМЕННЫХ УГЛЯХ И ЛИГНИТАХ РУМЫНИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исследовалось присутствие германия в каменных углях месторождения Лупени и в лигнитах угольных бассейнов Скиту-Голешть и Дойчешть.

Систематическое попластовое исследование и изучение распределения германия в пласту указывают на присутствие германия как в каменных углях, так и в лигнитах, причем германий концентрируется в большинстве случаев вблизи подошвы и кровли угольных пластов.

Из 15 угольных пластов, исследованных в шахте Лупень присутствие германия было обнаружено в 13 пластах. Найденная максимальная концентрация составляет 0,07% Ge в золе угля из подошвы пласта № 5.

В лигните угольных бассейнов Скиту - Голешть и Дойчешть, также был найден германий, максимальная концентрация которого составляет 0,05% Ge в золе.

Определения германия производились спектрографическим путем.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — План отбора проб угля в пластах шахты Лупень.

PRÉSENCE DU GERMANIUM DANS CERTAINES HOUILLES ET LIGNITES ROUMAINS

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la présence du germanium dans la houille de Lupeni et dans les lignites de Schitu-Goleşti et de Doiceşti.

La recherche systématique par couches et l'étude de la distribution du germanium dans chaque couche ont montré son existence aussi bien dans la houille que dans le lignite ; le germanium se trouve concentré surtout dans les zones de charbon voisines du lit et du toit de la couche.

Le germanium a été identifié dans 13 des 15 couches de la mine de Lupeni étudiées par les auteurs. La teneur maximum trouvée a été de 0,07 %Ge dans les cendres du charbon du lit de la couche n° 5.

On a également trouvé du germanium dans le lignite des bassins carbonifères de Schitu-Goleşti et de Doiceşti, la teneur maximum dans les cendres étant de 0,03 %.

Les déterminations du germanium ont été effectuées au moyen du spectrographe.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Plan des échantillons de charbon extraits des couches de la mine de Lupeni.

BIBLIOGRAFIE

1. *** *Metal Industry, Handbook and Directory.* London, 1959.
2. — *The Production of germanium from zinc rezidues-Metallurgia.* The British Journal of Metals, Dec., 277 (1954).
3. A. J. HEADLEE, *Germanium and other elements in coal and possibilities of their extraction.* Mining Engineering, **5**, *10*, 1011 (1953).
4. A. R. POWELL, F. N. LEVER, R. E. WALPOLE, *The extraction and refining of germanium and gallium.* J. appl. Chem., Dec., 541 (1951).
5. J. BUZINCU, M. NICOLAID, *Présence du germanium dans les minerais roumains.* Rev. de Métallurgie, Acad. R.P.R., **II** (1957).
6. A. J. HEADLEE, R. G. HUNTER, *Germanium in coals of West Virginia,* — West Virginia, Geol. Survey R. **1**, *8*, Morgantown W—Va (1951).
7. А. К. РУСАНОВ, *Спектральный анализ руд и минералов.* Госгеолиздат, Москва-Ленинград, 1948.
8. В. К. ПРОКОФИЕВ, *Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов.* Госгеолиздат, Москва—Ленинград, 1954.

9. Şt. MANTEA, M. PETRESCU, V. TRIŢĂ, *Metodă pentru dozarea spectrografică a germaniului în cărbunii minerali.* Studii şi cercetări de metalurgie, *4* (1959), (acest volum).
10. Şt. MANTEA, I. D. MATEESCU, *Cercetări petrografice asupra cărbunilor din Valea Jiului.* Buletinul A.G.I.R., decembrie, 1943.
11. N. M. IONESCU, N. D. DRUMEA, *Încadrarea cărbunilor din R.P.R. în clasificarea internaţională.* Revista minelor, *8* (1958).
12. F. H. KUNSTMANN, I. C. HAMMERSMA, *The occurance of germanium in South African coal and derived products*, Journ. of Chem. Metal. and Mining Soc. of South Africa, 56, *1* (1955).

CU PRIVIRE LA UTILIZAREA GAZULUI METAN ÎN PROCESELE DE REDUCERE A METALELOR

DE

AL. LUPU

Utilizarea reducătorilor solizi în procesele metalurgice aparține primelor începuturi ale civilizației omenirii.

Agenții reducători în stare gazoasă ca de exemplu oxidul de carbon, gazul de apă, hidrogenul etc. au fost folosiți abia în secolul trecut [1], [2]. Aceste substanțe prezentau o mare capacitate de reducere și în anumite cazuri sînt mai ieftine decît reducătorii solizi.

Cercetările lui M. Bodenstein [3] și ale altora [4], [5] arătînd că elementul activ al procesului de reducere îl constituie nu numai carbonul solid, ci și oxidul de carbon, justifică folosirea directă a reducătorilor gazoși și fundamentează din punct de vedere teoretic și experimental încercările efectuate în această direcție.

În țările în care gazul metan constituie o bogăție naturală, cercetătorii și-au îndreptat atenția spre folosirea lui și ca agent reducător. Astfel au fost efectuate încercări în această direcție de către C. G. Maier [6], O. Ralston [7], H. A. Doerner [8], D. Henault [9], H. G. Coley [10], iar în țara noastră de C. Cîndea și I. Kűhn [11], M. Constantinescu [12] și D. Briscan [13].

CU PRIVIRE LA PROPRIETĂȚILE GAZULUI METAN DIN PUNCT DE VEDERE TERMODINAMIC

Proprietățile gazului metan au fost studiate mai ales la începutul sec. al XX-lea.

Valorile pentru căldura de formare (ΔH), energia liberă (ΔF) entropia (S), capacitatea calorică (C_p) stabilite de diverși cercetători nu concordă totdeauna și aceasta datorită metodelor diferite de lucru folosite.

În tabela 1 sînt date unele dintre aceste valori stabilite de diverşi cercetători, pentru reacţia $C+2H_2 = CH_4$.

Tabela 1

ΔF_T^0 cal/mol.	Autor	S_{298} (cal/grad mol.)	Autor	C_p (cal/mol. grad)
$-16720 + 12{,}1 + T \log T - 14{,}2$	Kubaschevski	18,1	Randall	$5{,}9 + 9{,}60 \cdot 10^{-3} T$
−12140	Perry	45,7	Maier	$5{,}9 + 9{,}60 \cdot 10^{-3} T$
−11573	Maier	44,5	Kubaschevski	$3{,}38 + 18 \cdot 10^{-3} T$
−12200	Kelley	49,5	Kelley	$3{,}42 + 17{,}9 \cdot 10^{-3} T$

Pe baza datelor lui M. P. Vukalovici, V. A. Kirilin [14] s-a întocmit tabela 2 cuprinzînd valorile termodinamice recente ale gazului metan.

Tabela 2

T °C	Capacitatea calorică C_p kcal/mol. grad	Entalpia i kcal/mol	Entropia S kcal/mol. grad
0	8 297	0	0
100	9 382	879,1	2,70
200	10 755	1 883	5,08
300	12 167	3 029	7,28
400	13 524	4 316	9,35
500	14 774	4 729	11,30
600	15 912	7 262	13,17
700	16 941	8 907	14,95
800	17 853	10 680	16,62
900	18 670	12 540	18,24
1000	19 393	14 450	19,79
1100	20 026	16 410	21,30
1200	20 566	18 390	22,75

Pentru gazul metan se întîlnesc în literatură date foarte diferite ca de ex : după M. Randal şi A. Mohammad [15] valoarea entropiei S_{298} de 18,1 cal/mol. grad este foarte diferită de cea dată de C. G. Maier şi O. C. Ralston, 45,7 cal/mol. grad [16], sau de cea dată de Kelley 49,5 cal/mol. grad [17]. De-abia în 1938 O. Kubaschevski [18] stabileşte pentru entropia gazului metan valoarea de 44,5 [19]. După această dată, valorile stabilite de alţi cercetători între anii 1949—1951 [20] confirmă exactitatea metodei de lucru utilizată de Kubaschevski.

La temperaturi ridicate gazul metan disociază în carbon şi hidrogen după reacţia :

$$CH_4 = C + 2H_2 \quad \text{şi} \quad K_p = \frac{P^2 H_2}{P_{CH_4}}$$

Constanta de echilibru a reacţiei de disociere este dată de expresia

$$\log K_p = -\frac{3566}{T} + 3{,}32 \log T + 0{,}175.10^{-3} T - 0{,}043.10^{-6} T^{-2} - 5{,}68$$

(după G. N. Lewis şi M. Randal) [21]

sau sub formă mai simplă

$$\log K_p = -\frac{4070}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}3 \text{ (după A. N. Volski)} \quad [22]$$

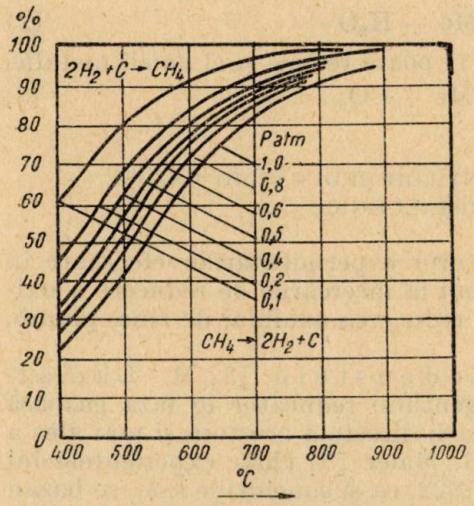


Fig. 1. — Curbele de echilibru (izobare) ale reacției de disociere a gazului metan [22].

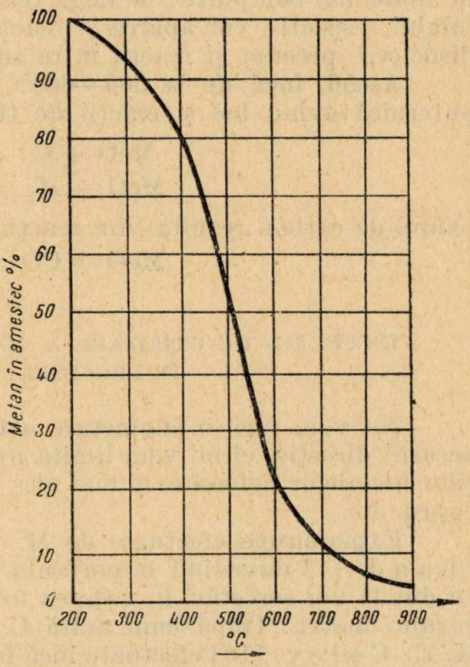


Fig. 2. — Disocierea gazului metan la diferite temperaturi (după Greenwood).

Disocierea gazului metan la diferite temperaturi [23] are valorile trecute în tabela 3.

Tabela 3

Disocierea gazului metan la $P = 1$ atm. (23)

T°C	Disoc. CH_4, %	$\log K_p$
480	36,1	−0,223
586	63,3	−0,426
680	83	−0,950
760	90,8	−1,339
880	96,5	−1,739
1000	99,5	— —
1100	99,8	— —

În figurile 1 și 2 sînt date curbele de disociere a gazului metan la diferite temperaturi.

În literatura de specialitate se întîlnește mai des curba din figura 2.

În prezența catalizatorilor disocierea gazului metan are loc mai intens și la temperaturi mai joase.

Prezența carbonului și hidrogenului, care la rîndul lor sînt reducători activi, face ca procesele ce se vor desfășura în timpul reducerii să fie mult mai complexe; pe lîngă reacția dintre gazul metan si oxidul metalului respectiv vor apărea și reacții între oxidul metalului și produsele disocierii, precum și reacții între subprodusele rezultate.

Astfel, încă de la 500—600°C cînd disocierea metanului este mai puternică avînd loc și reacții de tipul:

$$MeO + C = Me + CO \quad (1)$$

$$MeO + H_2 = Me + H_2O \quad (2)$$

oxidul de carbon rezultat din reacția (1) poate reduce și el oxizii metalici

$$MeO + CO = Me + CO_2 \quad (3)$$

ÎNCERCĂRI DE UTILIZARE A AGENȚILOR REDUCĂTORI GAZOȘI ÎN PROCESELE METALURGICE

Nu vom face o enumerare a tuturor experimentărilor efectuate în această direcție, ci ne vom limita numai la încercările de reducere a oxizilor metalelor neferoase și mai ales la reducerea oxidului de zinc, plumb, cupru etc.

Experiențele efectuate de M. Bodenstein [3] M. Lamarchand [4] dovedind importanța agentului reducător în faza gazoasă au dus la noi cercetări în vederea folosirii directe a acestora și mai ales a gazului metan. După cum arată C. G. Maier [5] chiar experiențele lui H. E. Coley [10] efectuate încă în 1922, ca și concluziile sale, se bazau tocmai pe admiterea inconștientă a activității reducătorilor în stare gazoasă.

În 1927, C. G. Maier și O. Ralston studiază pe larg problema reducerii oxidului de zinc cu ajutorul reducătorilor gazoși [16].

Tot în metalurgia zincului în afară de reducerea cu oxid de carbon și hidrogen (Kraft), carbon și oxid de carbon (Armstrong) sau numai cu oxid de carbon [2] s-au efectuat încă de prin 1900—1915 încercări de reducere cu gaz metan.

Lucrări mai ample de reducere cu ajutorul gazului metan au fost executate de O. Ralston și H. A. Doerner [7], [8] între anii 1931—1934 ajungînd chiar la construcția unei stații pilot utilizînd retorte verticale din oțel inoxidabil și catalizator pe bază de nichel.

La noi în țară s-au executat unele lucrări de reducere a oxidului de zinc și a oxizilor de fier cu ajutorul gazului metan de către C. Cîndea și I. Kühn în 1933—1934 [25]. Experiențele s-au efectuat cu 0,8 grame oxid de zinc curat în prezență de un litru gaz metan circulat cu viteze de 1,5—15 l/oră; la temperatura de 900°C se obținea un randament de reducere de 100%.

Autorii nu au studiat însă problema cea mai importantă a procesului, aceea a condensării zincului și a fenomenelor de reoxidare a acestuia în

stare de vapori. Alte încercări tot în anii 1931—1933 şi mai tîrziu au fost efectuate pentru minereurile de fier de M. Constantinescu [12] şi D. Briscan [13].

REACŢII CHIMICE ÎN PROCESUL REDUCERII METALELOR CU AJUTORUL GAZULUI METAN

Datorită faptului că la reducerea oxizilor pot lua naştere subproduse care la rîndul lor reacţionează cu substanţele iniţiale sau între ele, numărul reacţiilor chimice care au loc este foarte mare, ceea ce duce la un complex de procese ce se influenţează reciproc. În plus, aşa cum arată G. I. Ciufarov şi alţii [26], [27], procesele de difuzie şi autocataliză caracteristice proceselor de reducere sau oxidare dau o complexitate şi mai mare acestor fenomene.

Astfel reducerea cu gaz metan se poate desfăşura după reacţia

$$MeO + CH_4 = Me + CO + 2H_2 \quad (1)$$

sau cu participarea ca reducător a oxidului de carbon şi a hidrogenului, rezultînd bioxid de carbon şi apă

$$4MeO + CH_4 = 4Me + CO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

O formă mai completă a reacţiilor (1) şi (2) ar fi

$$xMeO + y\,CH_4 = xMe + y\,(CO+CO_2) + 2y\,(H_2+H_2O) \quad (3)$$

Această reacţie presupune că pot avea loc şi reacţiile

$$MeO + CO = Me + CO \quad (4)$$

$$MeO + H_2 = Me + H_2O \quad (5)$$

Deoarece gazul metan se disociază după reacţia

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \quad (6)$$

în afară de hidrogen care reacţionează după ecuaţia (5) mai intervine şi carbonul, produs al disocierii şi care fiind foarte fin dispersat, cu o mare suprafaţă activă, este un reducător puternic, astfel încît devine posibilă şi desfăşurarea reacţiilor

$$MeO + C = Me + CO \quad (7)$$

$$CO_2 + C = 2\,CO \quad (8)$$

$$H_2O + C = CO + H_2 \quad (9)$$

$$2H_2O + C = CO_2 + 2H_2 \quad (10)$$

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2 \quad (11)$$

Vaporii de apă şi bioxidul de carbon pot reacţiona nu numai cu carbonul, ci şi cu însuşi gazul metan rămas nedisociat, astfel

$$CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2 \quad (12)$$

$$H_2O + CH_4 = CO + 3H_2 \quad (13)$$

Metalul rezultat, în prezenţa vaporilor de apă, a bioxidului de carbon sau chiar şi a oxidului de carbon în condiţiile solidificării sau condensării (scăderea temperaturii, a concentraţiei gazelor în CO şi CH_4 etc.), poate

fi reoxidat ca urmare a producerii în sensul invers a reacțiilor (4), (5) sau (7) adică

$$Me + CO_2 = MeO + CO \quad (4')$$
$$Me + H_2 = H_2 + H_2 \quad (5')$$
$$Me + CO = MeO + C \quad (7')$$

Desfășurarea acestor reacții depinde de condițiile de lucru și studiul lor poate arăta în ce sens vor avea ele loc.

Datele existente sînt în măsură să dea în mare parte răspuns la problemele ridicate de acest proces complex care în mare parte a fost studiat [5], [6], [8], [22].

CU PRIVIRE LA UNELE ASPECTE ALE TERMODINAMICII REACȚIILOR CE AU LOC ÎN PROCESUL REDUCERII CU GAZ METAN

Reducerea oxizilor metalici cu ajutorul gazului metan după reacțiile

$$MeO + CH_4 = Me + CO + 2H_2$$
$$MeO + CH_4 = 4Me + CO_2 + 2H_2O$$

a fost studiată pe larg în legătură cu metalurgia zincului [5] — [8], [10], [11] și a fierului [12], [13], [28], [29].

În cazul zincului o particularitate a procesului o constituie faptul că la temperaturi mai mari de 907°C (temperatura de fierbere) zincul rezultat trece în stare de vapori și intră în mare proporție în componența produselor gazoase obținute.

Ca urmare a acestui fapt, spre deosebire de reducerea fierului sau a plumbului, în cazul acesta intervine o nouă problemă, aceea a captării zincului, respectiv a condensării sale din amestecul gazos

$$ZnO_{(s)} + CH_{4(g)} = Zn_{(g)} + CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$$
$$4ZnO_{(s)} + CH_{4(g)} = Zn_{(g)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$
$$Zn_{(g)} = Zn_{(s)}$$
$$PbO_{(s)} + CH_{4(g)} = Pb_{(s)} + CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$$
$$4PbO_{(s)} + CH_{4(g)} = Pb_{(s)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$
$$FeO_{(s)} + CH_{4(g)} = Fe_{(s)} + CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$$
$$Fe_2O_{3(s)} + 3CH_{4(g)} = 2Fe_{(s)} + 3CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$$
$$4FeO + CH_4 = 4Fe_{(s)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$
$$Fe_3O_{4(s)} + CH_{4(g)} = 3Fe_{(s)} + CO_{(g)} + 4H_2O_{(g)}$$

Reacțiile de reducerea zincului au fost pe larg cercetate de M a i e r și D o e r n e r [5], [8].

Astfel, pentru prima reacție C. G. Maier dă următoarele valori pentru căldura de reacție și energia liberă :

$$\Delta H_{298} = 105\ 532 \text{ cal.}$$

$$\Delta F_{298} = 78\ 780 \text{ cal.}$$

Calculul energiei libere a acestei reacții după expresia $\Delta F_T = +10\,192 - 12{,}93\ T \log T + 9{,}53.10^{-3}T^2 - 0{,}88.10^{-6}T^3 - 6{,}75\ T$ duce la valorile date în tabela 4.

Tabela 4

Valoarea energiei libere pentru reacția $ZnO + CH_4 = Zn + CO + 2H_2$ (după Maier)

T°C	T°K	ΔF	K	Compoziția gazelor %		
				Zn sau CO	H_2	CH_4
527	800	+33271	$8{,}26 \cdot 10^{-10}$	0,45	0,90	98,20
627	900	+24027	$1{,}48 \cdot 10^{-6}$	2,40	4,84	90,32
727	1 000	+14779	$5{,}92 \cdot 10^{-4}$	9,74	19,48	62,04
827	1 100	+ 5539	$7{,}95 \cdot 10^{-2}$	22,00	44,00	12,00
927	1 200	− 3686	4,68	24,92	49,84	0,33

Calculul temperaturii de echilibru al reacției de reducere dă valoarea de 870°C.

Trasînd curbele care dau variația energiei libere pentru reacția de reducere a ZnO cu CH_4. C și CO, obținem graficul din figura 4.

Toate aceste date confirmă că gazul metan în comparație cu carbonul și oxidul de carbon, poate să reducă cu mult mai ușor oxidul de zinc, reducerea fiind totală în jurul temperaturii de 900°C.

Doerner, în încercările sale a lucrat la temperaturi de peste 900°C obținînd cum s-a arătat mai înainte, un randament total de reducere de 88,5%, iar ca randament de extragere în metal numai 86% deoarece prin topirea prafului s-a mai pierdut încă 2,5%.

În tabela 5, dăm rezultatele obținute de C. Cîndea și I. Kühn [31] lucrînd cu un mare exces de gaz metan, în comparație cu datele obținute prin calcul de H. A. Doerner și C. Maier [6], [7] considerînd cantitatea de CH_4 stoechiometrică necesară.

Tabela 5

	Compoziția gazelor obținute (%)			
	Cîndea (practic)	Doerner (calculat)		Maier (calculat)
T°C	900	900	1 100	927
Zn	—	27,1	41,2	24,92
CO	4,2	23,5	14,5	24,92
CO_2	—	0,8	5,1	—
H_2	29,4	46,6	22,6	49,84
H_2O	—	2	16,6	—
CH_4	65,7	—	—	0,33

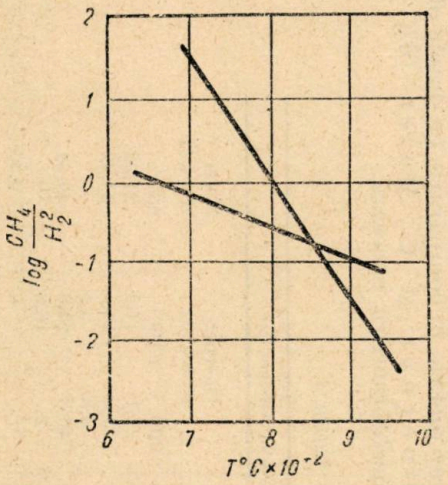


Fig. 3. — Determinarea grafică a temperaturii critice pentru reducerea ZnO de CH_4 prin folosirea constantei de echilibru a reacţiilor $C + 2H_2 = CH_4$ şi $ZnO + CH_4 = Zn + CO + 2H_2$ [30].

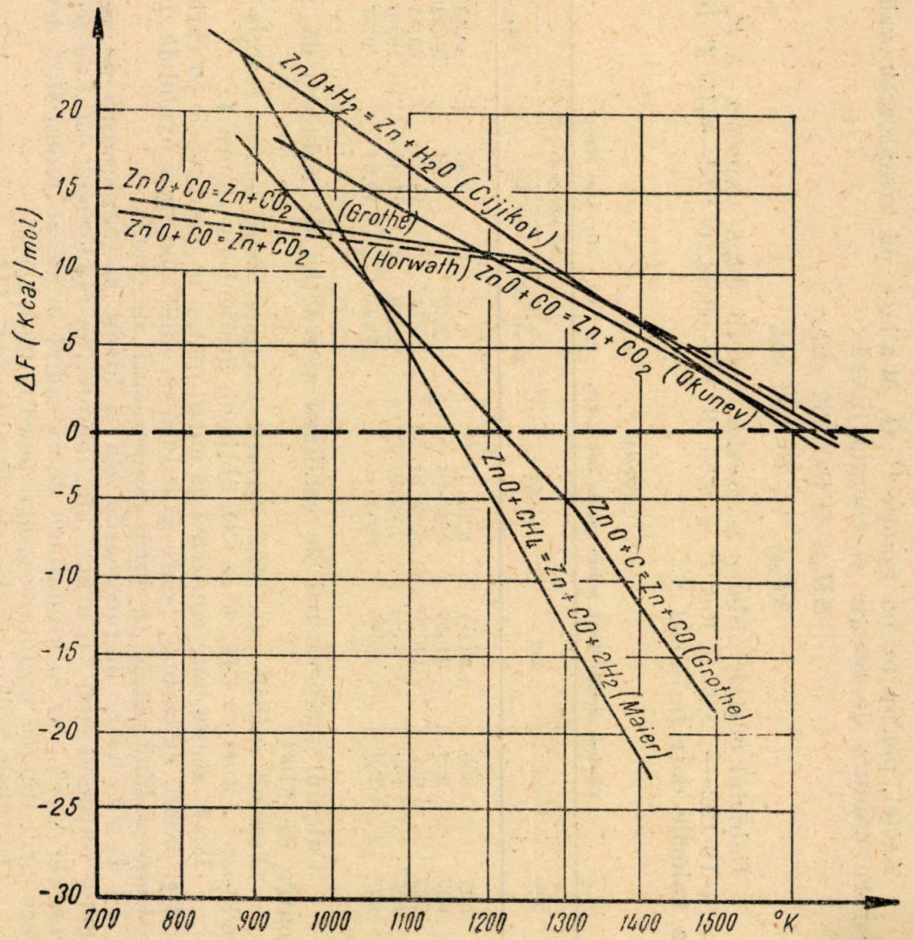


Fig. 4. — Variaţia ΔF pentru reacţiile de reducere

$ZnO + C = Zn + CO$ (1)

$2\ ZnO + C = 2\ Zn + CO_2$ (2)

$ZnO + CO = Zn + CO_2$ (3)

$ZnO + CH_4 = Zn + CO + 2\ H_2$ (4).

În cazul reducerii oxizilor de fier gazul metan suferă o disociere şi mai puternică datorită acţiunii catalitice a fierului (Fe_2O_3 se reduce la Fe metalic în proporţie de 98% la temperatura de 910°C).

DISOCIEREA GAZULUI METAN

Reacţia de reducere a oxizilor este în strînsă legătură cu disocierea gazului metan :

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2,$$

avînd

$\Delta H_{298} = 17\,890$ kcal/mol (Kubaschevski şi Evans),

$\Delta F_{298} = 12\,140$ cal/mol (Volski),

iar

$$\Delta F_T^0 = -14\,011 + 9{,}02\ T \log T - 2{,}075.10^{-3}T^2 - 0{,}11.10^{-6}T^3 - 44{,}68\ T$$

(C. Maier),

sau

$$\Delta F_T^0 = -16\,720 + 12{,}1\ T \log T - 14{,}2\ T$$ (Schrötter).

În ceea ce priveşte constanta de echilibru a reacţiei de disociere a gazului metan :

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

valorile găsite în literatură sînt întrucîtva diferite [5], [7], [22], [23], [29] după cum se vede şi din figura 5.

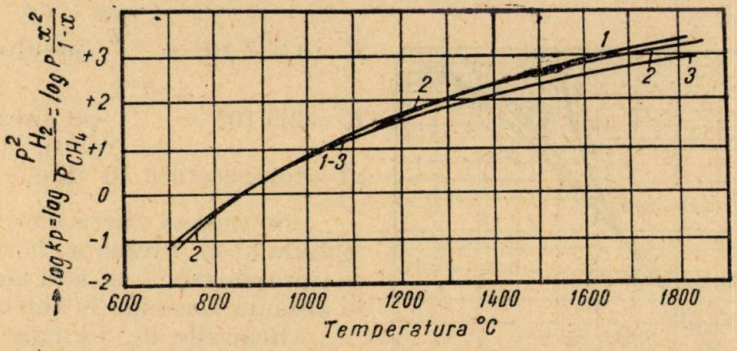


Fig. 5. — Variaţia constantei de echilibru a reacţiei $CH_4 = C + 2\ H_2$ după Lewis şi Randall [1], Eucken şi Fried [2] şi R. Schenk [3].

Aceste date ca şi cele precedente arată că pînă la temperatura de 300—400°C disocierea metanului este foarte scăzută.

Influenţa anumitor elemente asupra disocierii metanului, astfel încît aceasta să se desfăşoare foarte repede (în fracţiuni de secundă) şi la

temperaturi cu mult mai mici decît în absența lor este semnalată de mai mulți cercetători [32].

G. I. Pagodin-Alexeev și G. V. Zemskov [32] studiind cementarea oțelului cu ajutorul gazului natural au studiat echilibrele Fe -CO-CO_2 și Fe-CH_4-H_2. Ei arată că dacă metanul se supune încălzirii într-un tub ceramic sau de cuarț timp de 10 minute în absență de catalizator, conținutul de hidrogen în amestecul gazos obținut va fi :

T°C	600	700	800	900	950	1000
H_2%	0,2	0,9	2,1	14,7	22,1	37,5

Fostovski [34] menționează de asemenea, gradul redus de disociere a metanului la temperaturi mici și intervale de timp diferite :

T°C	985	1 015	1 150—1 160	1 150—1 160
Timp, min	1	60	60	180
H_2%	8,8	51,2	77,7	90,85
CH_4 nedisociat %	9,4	48,8	22,3	9,15

În figura 6 se arată variația constantei de echilibru al reacției de disociere a gazului metan, în funcție de temperatură, în prezența oțelului.

Coeficientul de disociere a metanului în prezența fierului în funcție de temperatură este dat de V. T. Cirikov [33]

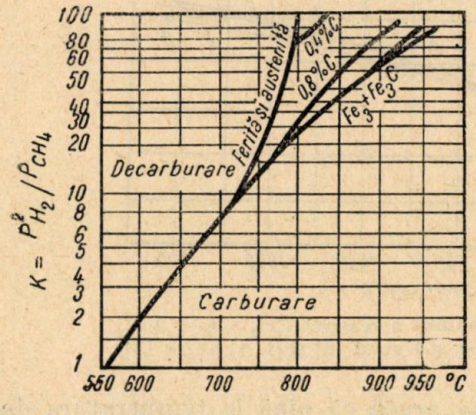


Fig. 6. — Variația constantei de echilibru al reacției $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$ cu temperatura în prezența oțelului cu diverse conținuturi de carbon [32].

$K = 0{,}357.10^3 \cdot e^{-\frac{11500}{T}}$ (în tub de cuarț),

$K = 2{,}5.10^3 \cdot e^{-\frac{11500}{T}}$ (în prezența fierului),

(T=temperatura în °K).

Se vede că viteza de disociere a metanului în prezența fierului este de aproximativ 7 ori mai mare decît în absența acestuia (în tub de cuarț).

Reacțiile de formare a metanului din produșii existenți (CO,H_2)

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$$
$$CO + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$$

în condițiile de reducere a oxizilor sînt puțin probabile [22].

REDUCEREA OXIZILOR METALICI CU CARBON ŞI OXID DE CARBON

În urma reacţiei de disociere a gazului metan rezultă carbonul care este cunoscut ca un reducător activ.

Reducerea cu carbon are loc cu formare de oxid sau bioxid de carbon

$$MeO + C = Me + CO$$
$$2MeO + C = 2Me + CO_2$$

fiind posibilă şi desfăşurarea reacţiei de reducere cu CO

$$MeO + CO = Me + CO_2$$

Bioxidul de carbon rezultat poate reacţiona cu carbonul după reacţia cunoscută a lui Bell-Boudouard :

$$CO_2 + C = 2CO$$

trecînd din nou în oxidul de carbon.

Formarea bioxidului de carbon la temperaturi mari, după unii autori, (P a z u h i n) este însă puţin probabilă.

Reducerea oxizilor metalici în afară de carbon şi oxid de carbon este posibil să se desfăşoare şi cu ajutorul suboxizilor de carbon [35]

$$MeO + C_3O_2 = Me + 3CO$$

fiind însoţită de formarea oxidului de carbon.

Reducerea cu carbon solid a fost mult timp studiată de numeroşi cercetători [36—41].

Cercetările au arătat că reducerea se desfăşoară după principiul succesiunii transformărilor lui A. A. B a i k o v [36] după care transformările chimice se desfăşoară succesiv prin salturi, trecînd prin toţi acei compuşi chimici ce pot exista în sistemul dat.

G. I. C i u f a r o v [26], [27] arată că reacţiile de reducere cu carbon solid sînt cazuri particulare ale reacţiilor topochimice care se disting prin caracterul de adsorbţie autocatalitică. Ele se desfăşoară la contactul a două faze solide avînd loc fenomenele de adsorbţia gazului reducător şi desorbţia produsului de oxidare a reacţiei. Aceste fapte contrazic vechea teorie a reducerii în două etape, disocierea oxidului în metal şi oxigen, urmată apoi de reacţia între oxigen şi reducător şi totodată teoria lui Baukloh după care oxizii se reduc cu carbon solid în punctele de contact sau în urma difuziei atomilor de carbon la suprafaţa oxidului prin straturi de produse ale reacţiei. De altfel nici constantele vitezei de difuzie a carbonului [27], [29], [46] nici mărimea suprafeţelor reale de contact şi compoziţia primelor produse ale reacţiei nu corespund cu datele teoretice [46] pe care se bazează teoria lui Baukloh.

Studiul suprafeţelor de reacţie în procesele de oxidare şi reducere s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic de către G. P f e f e r k o r n [47]; el arată clar că la suprafaţa oxizilor (fig. 7 *a* şi *b*) reducerea nu se poate desfăşura tot timpul prin contactul direct al fazelor solide, deoarece acestea, modificîndu-se, duc la întreruperea procesului. Totodată, prin acest studiu s-au arătat într-un mod deosebit de evident posibilităţile mari de desfăşurare a proceselor de absorbţie a gazelor la suprafaţa oxizilor.

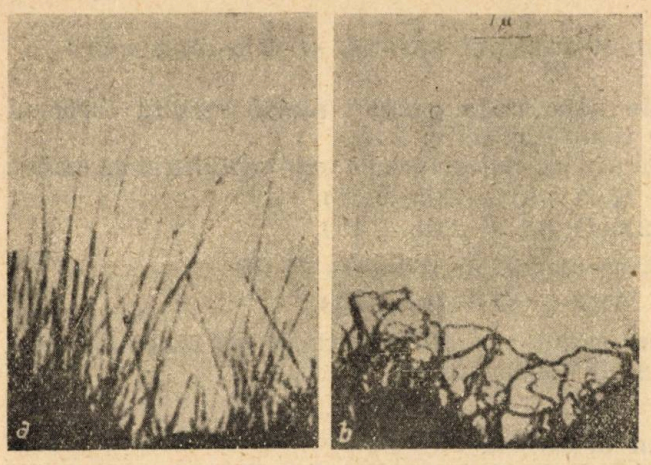


Fig. 7 — *a*). Oxid de cupru înainte de reducere *b*) Acelaşi loc după reducere (după P f e f e r k o r n) [47].

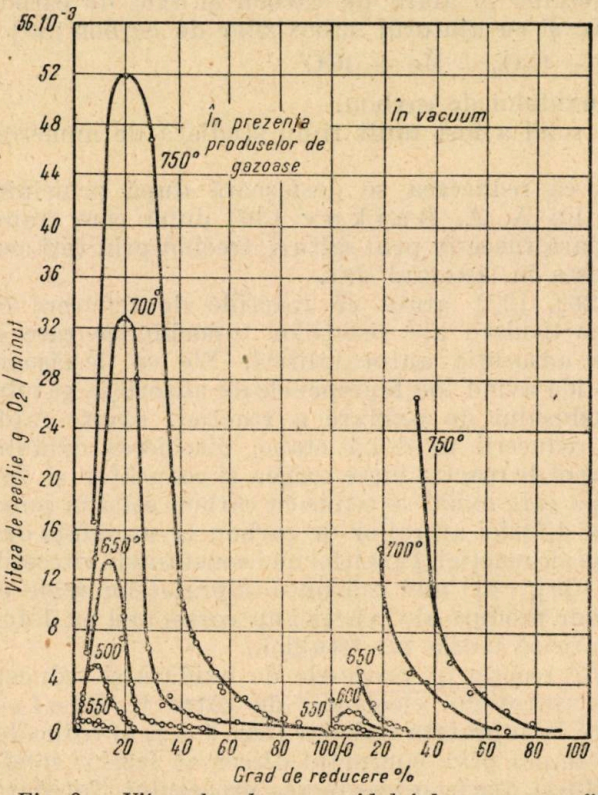


Fig. 8. — Viteza de reducere a oxidului de cupru cu grafit la diverse temperaturi în vacuum şi în prezenţa produselor gazoase ale reacţiei.

Experienţele lui B. S. G u l i a n i ţ k i şi D. M. C i j i k o v [48] referitoare la reducerea MgO cu carbon au arătat că reducerea cu carbon, este determinată în cea mai mare parte de reacţiile intermediare în fază gazoasă, la care participă oxizii de carbon ; la presiuni mai mici reducerea se accelerează pînă la o anumită presiune (0,1 mm Hg) şi apoi viteza scade, iar în vid înaintat îndepărtarea rapidă a produselor gazoase împiedică dezvoltarea reacţiei (concluzia concordă cu rezultatele cercetărilor lui G. I. C i u f a r o v).

Totodată, experienţele mai arată creşterea rolului reacţiei dintre fazele solide o dată cu mărirea temperaturii. Oxidul de magneziu fiind foarte puţin volatil, disocierea lui în magneziu şi oxigen este practic nulă şi deci teoria reducerii, ca urmare a reacţiei între vaporii de MgO şi carbonul solid, nu este justă.

G. I. C i u f a r o v [49] arată că nu există o deosebire principială între reducerea cu reducători gazoşi şi reducători solizi. În ultimul caz reducerea are loc, de asemenea, după mecanismul absorbţiei catalitice cu teoate caracteristicile sale.

Totodată, G. I. Ciufarov mai arată că reducerea oxizilor de cupru, mangan, argint, cobalt, nichel, fier, titan cu ajutorul carbonului solid are loc de fapt tot cu oxidul de carbon rezultat al reacției dintre bioxidul de carbon și carbonul solid. Formarea la suprafața reducătorilor solizi a complecșilor carbon-oxigen de tipul C_xO_y explică desfășurarea reacțiilor în primele momente.

Vitezele de reacție obținute în condițiile de vacuum sau de presiune dovedesc în mod evident caracterul autocatalitic al proceselor de reducere, așa cum se vede clar în figura 8.

În metalurgia zincului s-a văzut că reducerea oxidului cu ajutorul carbonului solid are loc nu numai în locul de contact, ci la distanțe apreciabile de acestea și că procesul reducerii se desfășoară chiar și atunci cînd nu există un contact direct între carbon și oxid. În figura 9 se poate observa cinetica reducerii oxidului de zinc cu carbon la 1000°C în diverse condiții [50].

Prezența așa-zisei forme a carbonului — în statu nascend — a lui Coley, formă mai activă decît carbonul grafit nu este factorul decisiv al reducerii, deoarece după cum arată C. G. Maier, valorile energiei libere în reacția de reducere a ZnO diferă prea puțin în funcție de starea carbonului și nu ar putea influența în mare măsură desfășurarea procesului. Valoarea energiei libere a reacției de reducere a ZnO cu carbon solid la diferite temperaturi diferă foarte mult de la autor la autor; astfel echilibrul reacției ($\Delta F = 0$) este atins la $T = 930$°C după Z. Horwat [51], la $T = 900$°C după H. Grothe [52] sau la $T = 825$°C după K. Hoffmann [53] etc.

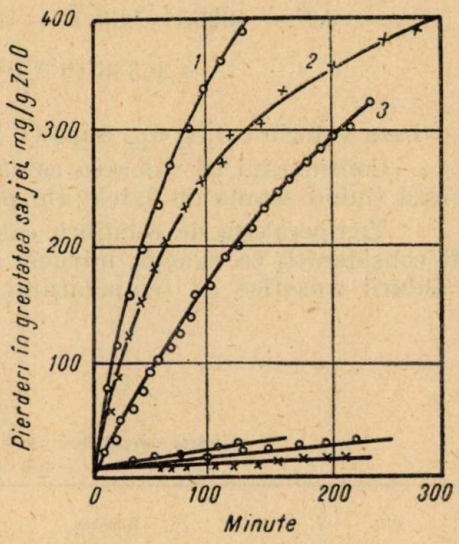


Fig. 9. — Cinetica reducerii oxidului de zinc cu carbon la 1 000°C. Brichete cu amestec măcinat de ZnO + C (*1*); brichete cu ZnO și C neomogen amestecate (*2*); amestec nebrichetat de ZnO+C(*3*); ZnO vărsat pe strat de praf de cărbune (*4*); grafit pe strat ZnO (*5*); ZnO între două straturi de praf (*6*) [50].

Cei mai mulți autori [2], [3], [5], [22], [54] consideră că reducerea cu carbon solid nu este procesul de bază în obținerea zincului. Oxidul de carbon este reducătorul principal, iar carbonul are rolul de regenerator al oxidului de carbon; cu toate că calculele termodinamice efectuate arată că reducerea cu carbon solid se poate desfășura mai ușor ($\Delta F = 0$ pt. $T = 900$—$1\,072$°C) decît cu oxidul de carbon ($\Delta F = 0$ pt. $T = 1\,090$—$1\,110$°C) condițiile în care se desfășoară însă procesul —contactul dintre fazele solide, difuzia redusă a atomilor de carbon, temperatura de lucru, formarea oxidului sau suboxizilor de carbon fac ca oxidul de carbon să fie reducătorul activ al procesului.

Chiar şi în cazul presiunilor ridicate A. S. Tumariov şi G. A. Paniuşin [55], E. Iwanciv [56], arată că procesul reducerii cu carbon este un proces eterogen la care participă procese de difuzie, absorbţie şi desorbţie, procese cu caracter apropiat de cel indicat de Ciufarov.

Reducerea cu oxid de carbon fiind de mare importanţă a fost cercetată de numeroşi cercetători. În cazul metalurgiei zincului deoarecela temperatura necesară desfăşurării reacţiei (1090—1510°C) are loc trecerea metalului în stare gazoasă, procesul este mai complex.

Valoarea energiei libere, şi în acest caz nu concordă la diverşi cercetători [57]—[61]. Astfel, C. Maier stabileşte pentru $\Delta F = 0$, temperatura de 1334°C, Horwat —1510°C, Okunev—1310°C, Hoffmann—1090°C, Grothe—1327°C, iar autorul prezentului studiu 1330°C.

În calculele noastre valoarea de 1330°C s-a obţinut stabilind şi folosind expresia

$$\Delta F = 49265 - 70{,}5\,T + 13{,}42\,T\log T - 2{,}496.10^{-3}T^2 + \\ + 0{,}336.10^{-6}T^3 - 0{,}912.10^{-5}T^{-1},$$

pe baza valorilor C_P şi S_{298} după O. Kubaschevski şi E. Evans [18].

Considerăm că valoarea calculată de noi este mai apropiată de cea reală ţinînd seama de datele din practica industrială.

Temperatura de echilibru calculată de Hoffmann (1090°C) nu poate fi considerată ca exactă, întrucît autorul nu a ţinut seama de variaţia căldurii specifice cu temperatura.

Tabela 6

Valoarea energiei libere $\left(\Delta F^0_T\right)$ a reacţiei ZnO + CO = Zn + CO_2
(după diferiţi autori)

T°C	Maier	Horwath	Okunev	Hoffmann	Grothe	Autor
427	+25174	+14000				
527	+22260	+13250				
627	+19361	+12500		+14430	+12500	
727	+16561	+12000	+17120	+11450	+12000	
827	+13766	+11500	+14270	+ 8300	+11500	+14500
927	+11003	+10500	+11440	+ 5080	+11000	+10167
1027	+ 8265	+ 8500	+ 8640	+ 1390	+ 8000	+ 8800
1127	+ 5550	+ 7750	+ 5850	− 800	+ 5000	+ 5735
1227	+ 2851	+ 6000	+ 3150		+ 3000	+ 1455
1327	+ 168	+ 3750	+ 280		0	0
1427	− 2506	− 1500	− 2470		− 3000	− 1862
1527	− 5175	− 250	− 5300			
T°C pt $\Delta F=0$	1334 °C	1510 °C	1318 °C	1090 °C	1327 °C	1330 °C

În figura 10 se dau izobarele compoziției gazelor pentru reducerea ZnO cu CO.

Reacția Bell - Boudouard: $CO_2 + C = 2CO$ este bine cunoscută și

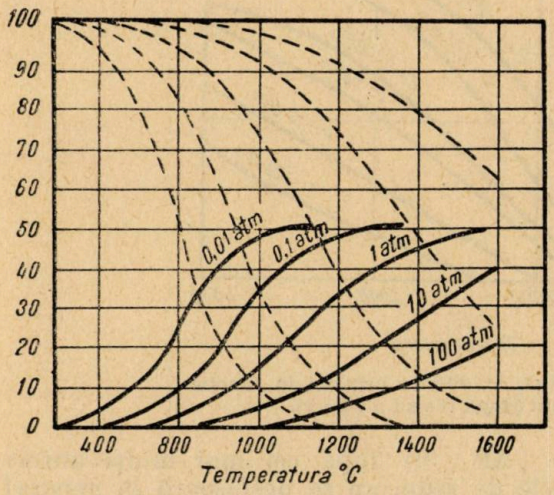


Fig. 10. — Izobarele compoziției gazelor pentru reducerea ZnO cu CO; liniile pline indică procente Zn (vapori) sau CO_2 la echilibru, iar liniile punctate procente de CO (presiunea P în atmosfere) [57].

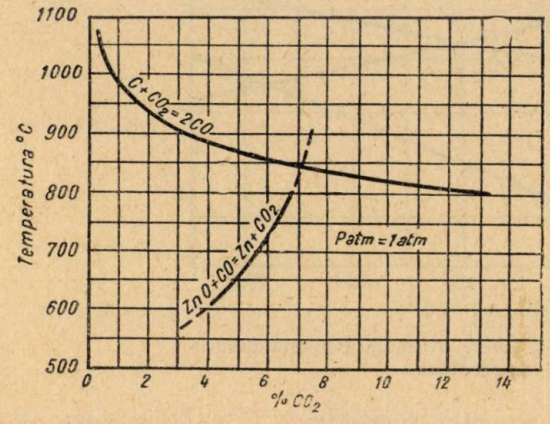


Fig. 11. — Curbele de echilibru la reducerea ZnO cu CO și C (după O'Harra).

Tabela 7

Compoziția gazelor (%) în reacția C + CO = 2CO la P = 1 atm. la diferite temperaturi (după Wheller și Lewis).

°C	CO_2	CO
850	6,23	93,77
900	2,22	97,78
1 000	0,59	98,71
1 100	0,15	99,85
1 200	0,06	99,94

Tabela 8

Valoarea energiei libere a reacției C + CO = 2CO (după Maier)

°C	F
527	+ 7 702
627	+ 3 473
727	— 730
827	— 4 908
927	— 9 062
1 027	—13 196
1 127	—17 308
1 227	—21 395

nantă (tabela 7), accentuează cu atît ocupă un loc important în desfășurarea proceselor de reducere a oxizilor metalici cu ajutorul gazului metan. Faptul că o dată cu creșterea temperaturii, cantitatea de oxid de carbon în amestecul $CO_2 + CO$, devine predominant mai mult rolul acestei reacții. Valoarea energiei libere a reacției crește mult cu temperatura (tabela 8

şi fig. 13). Reacţia de disociere a bioxidului de carbon este foarte înceată — pînă la 1800° C — (fig. 12).

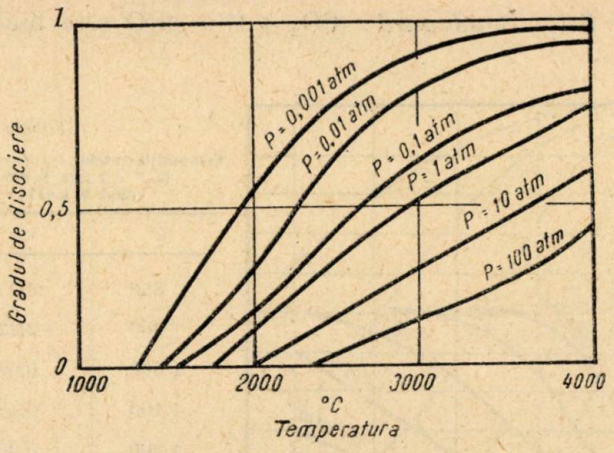


Fig. 12. — Disocierea CO_2 la diferite presiuni în funcţie de temperatură (după R o s t o v ţ e v).

Temperatura de echilibru ($\Delta F = 0$) după cei mai mulţi autori este de 973°C. Deoarece procesele de reducere se desfăşoară în general la temperaturi de peste 1000°C, echilibrul reacţiei este mult deplasat spre

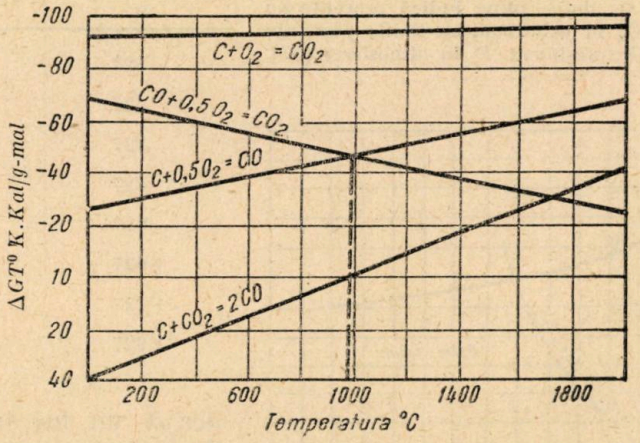


Fig. 13. — Variaţia energiei libere a reacţiei Bell-Boudouard cu temperatura.

dreapta. Astfel, în metalurgia zincului lucrîndu-se la temperatura de 1100—1200°C, conţinutul de CO_2 este foarte redus (0,06—0,15%).

Reacţia Bell-Boudouard a fost studiată în amănunt. Totuşi după cum arată Z. F. C i u h a n o v [62] pentru o serie de cazuri, mai ales în metalurgia fontei mai sînt probleme insuficient cercetate şi care de fapt intervin şi în metalurgia zincului: 1. neconcordanţa între valorile deter-

minate experimental şi cele din practică; 2. mecanismul reacţiei între vaporii de apă şi bioxidul de carbon; 3. natura fizico-chimică a activităţii combustibilului şi mecanismului influenţei activităţii acestuia asupra cineticii reducerii bioxidului de carbon de către carbon.

REDUCEREA OXIZILOR CU HIDROGEN

Prin disocierea metanului rezultă şi hidrogen care după cum se ştie este un reducător activ

$$MeO + H_2 = Me + H_2O$$

De asemenea vaporii de apă, în anumite condiţii, pot avea rolul de agent oxidant. Desfăşurarea procesului într-un sens sau altul va depinde de modul în care vor acţiona aceştia $-H_2$ şi H_2O- cu tendinţe contrare şi totodată va mai depinde de prezenţa altor substanţe prezente ca de exemplu carbonul sau oxidul de carbon, deoarece în acest caz reducerea cu hidrogen devine un proces mult mai complex [63]—[65].

Alte reacţii posibile mai pot fi

$$H_2O + C = H_2 + CO \quad (1)$$
$$2H_2O + C = 2H_2 + CO_2 \quad (2)$$
$$H_2O + CO = H_2 + CO_2 \quad (3)$$

precum şi disocierea vaporilor de apă

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2\, O_2$$

Însă, deoarece disocierea are loc la temperaturi foarte ridicate (la 1432°C, este de 0,1%) [63], această reacţie practic nu influenţează procesul.

Carbonul este un element care intervine activ în desfăşurarea procesului (reacţia (1) şi (2)). În ceea ce priveşte reacţia (3) a fost studiată încă în 1903 de către Hahn determinîndu-se valorile constantei de echilibru la diferite temperaturi precum şi compoziţia amestecului de gaze la echilibru. Astfel, s-au stabilit valorile următoare:

$$\log K_p = -\frac{2226}{T} + 2{,}45 \text{ (după Hahn)}$$

$$\log K_p = -\frac{2285}{T} + 2{,}3 \text{ (după Brodski)}$$

Valorile obţinute prin calcul concordă destul de bine cu cele din practică.

Tabela 9

Valorile constantei de echilibru (K_p) şi compoziţia gazelor rezultate pentru reacţia lui Hahn

T°C	400	500	800	1000	1200	1400
$\lg K_p$	−1,38	0,6	−0,12	−0,21	0,47	0,64
K_p	0,042	0,25	0,66	1,63	2,95	4,37
% CO sau % H_2O	8,5	16,6	22,3	28,1	31,5	33,8
% H_2 sau % CO_2	41,5	33,3	27,7	21,9	18,5	16,2

Valoarea constantei de echilibru la diferite temperaturi depinde însă în mare măsură și de concentrația fiecărui component existent în amestecul gazos (tabela 10)

Tabela 10

Valoarea constantei de echilibru și compoziția amestecului de gaze pentru reacția lui Hahn în cazul prezenței în exces a unuia din componenți (după V o l s k i)

T°C	K_p	CO_2	CO	H_2	H_2O	Observații
686	0,53	49,3	18,7	13,3	18,7	exces CO_2
786	0,84	42,3	22,1	13,5	22,1	exces CO_2
886	1,2	11,6	23,8	40,8	23,8	exces H_2
986	1,57	22	21,4	22	34,5	exces H_2O vap.
1 006	1,62	—	—	—	—	—
1 086	1,95	20,6	35,6	20,8	35,6	fără exces
1 205	2,13	21,4	29,6	19,4	29,6	aproape fără exces
1 405	2,49	28,5	29,5	12,5	29,5	exces CO_2

Se poate observa că dacă se lucrează fără exces de CO_2 sau H_2O valorile obținute sînt foarte apropiate de cele calculate.

Pentru celelalte reacții (1) și (2) valorile constantei de echilibru sînt date de relațiile [63]:

$$\text{pentru (1)} \quad \log K_{pCO} = -\frac{6920}{T} + 1{,}75 \lg T + 1{,}5,$$

$$\text{pentru (2)} \quad \log K_{pCO_2} = -\frac{4680}{T} + 1{,}75 \lg T - 0{,}8.$$

În tabela 11 dăm valorile pentru constantele de echilibru la diferite temperaturi [63].

Tabela 11

T°C	$\log K_{pCO}$	$\log K_{pCO_2}$
500	−2,4	−1,8
1 000	+1,1	−0,96
1 500	+3,25	+2,41

Rezultă clar că la temperaturi mai mari de 1000°C carbonul solid reacționează intens cu vaporii de apă, trecîndu-i aproape în întregime în H_2 și CO, iar dacă există bioxid de carbon și acesta aproape în întregime trece în CO la temperaturi mai mari de 1080°C (reacția Bell-Boudouard).

CONDENSAREA VAPORILOR METALICI

Pericolul oxidării metalelor la temperaturi mari de către CO_2 și vaporii de H_2O practic nu există pentru marea majoritate a metalelor [66], [67]. M i l l a r de exemplu arată că la 700—900°C, sînt necesare

cîteva ore pentru a se reoxida zincul lichid care după cum se ştie în comparaţie cu celelalte metale se oxidează mult mai repede [68].

Un caz mai diferit îl prezintă metalele care rezultă în stare de vapori în timpul procesului reducerii deoarece în această stare, datorită supra-

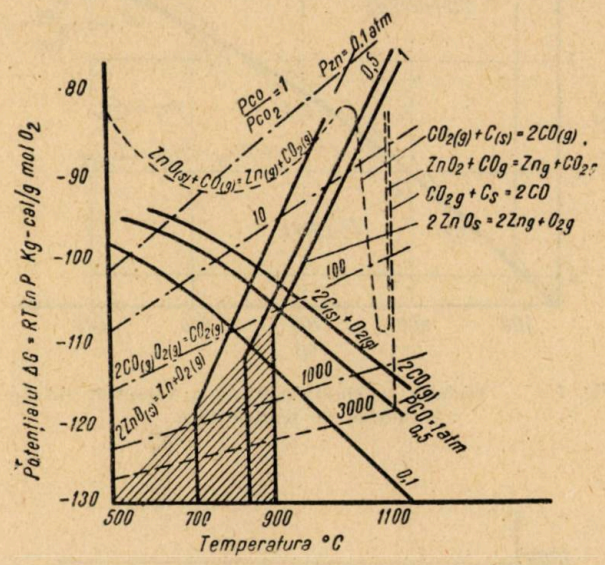


Fig. 14. — Variaţia potenţialului termodinamic al oxigenului în funcţie de temperatură [69].

feţei mari de contact cu gazele oxidante (CO_2 şi H_2O) posibilitatea de reoxidare este mult mai mare.

Pentru cazul zincului care se obţine în stare de vapori ca oxidarea să nu se producă, este necesar ca concentraţia H_2O şi CO_2 în gaze să fie foarte mică $\left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 3\,000\right)$ şi totodată concentraţia vaporilor de zinc în amestecul gazos trebuie să fie menţinută la o valoare mai mică decît cea dată de expresia [69]

$$P_{Zn} = K_c \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$

K_c fiind valoarea constantei de echilibru a reacţiei $ZnO + CO = Z + CO_2$.

Datorită faptului că vaporii de zinc au presiuni parţiale mari la temperatură ridicată (fig. 14 şi 15) şi în timpul condensării se pot oxida foarte uşor, multe din metodele propuse în vederea extragerii zincului, n-au putut fi aplicate pe scară industrială cu toate rezultatele bune obţinute în faza de laborator.

Respectînd condiţiile date de calculele termodinamice, rezultatele care se obţineau în practică difereau destul de mult. Astfel, ţinînd seama de diagrama tensiunilor de vapori ai zincului (fig. 15 şi 16) [22], dacă la intrare în condensator este o temperatură de 850°C respectiv 300 mm

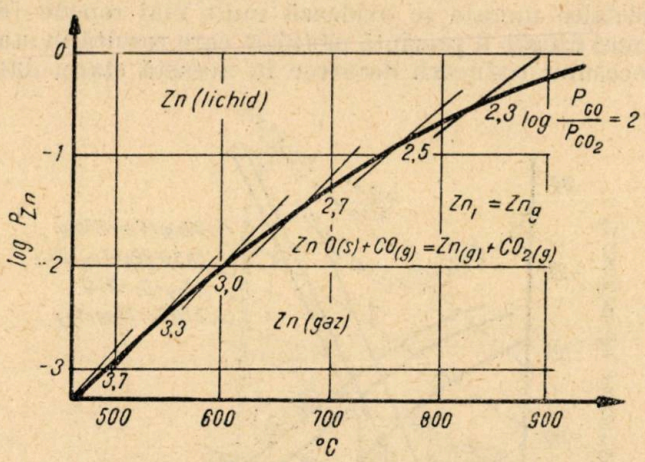


Fig. 15. — Variația presiunii parțiale a vaporilor de Zn în funcție de temperatură.

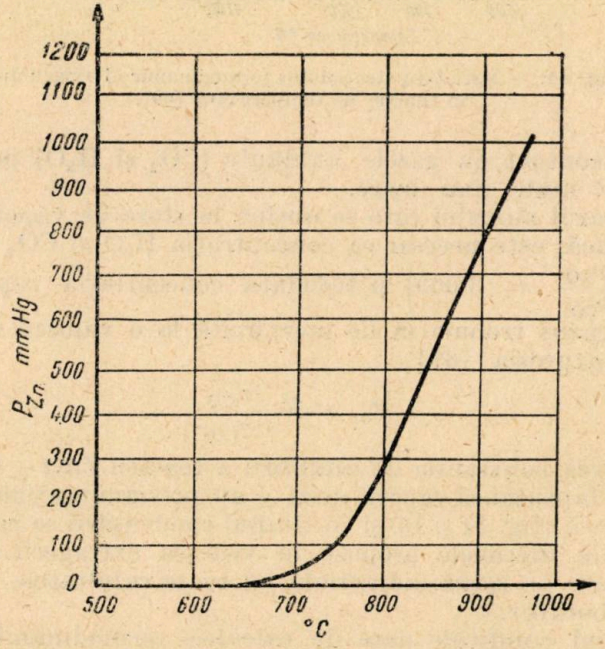


Fig. 16. — Tensiunea de vapori a zincului la diferite temperaturi [22].

Hg şi la ieşirea din condensator de respectiv 1,3 mm Hg pierderile de zinc în loc de 0,43% sînt cu mult mai mari (3—5%) din cauza suprarăcirii vaporilor de zinc, datorită antrenării mecanice a prafului şi din cauza reoxidării la temperaturi mai scăzute.

Din această cauză, problema reoxidării s-a studiat mult în strînsă legătură cu condiţiile mecanice ale condensării metalului, acţiunea pe care o pot desfăşura unii catalizatori (D o e r n e r), cărbunele reducător (K r u p k o v s k i), a formei condensatorului (T a f f e l), viteza de condensare (V o l s ki) şi absorbţia vaporilor de alte metale cu foarte bune rezultate [72]—[73].

REDUCEREA OXIZILOR METALICI DIN ZGURĂ CU AJUTORUL METANULUI

Termodinamica procesului de reducere a oxizilor din zguri a fost studiată mai ales în legătură cu reacţiile ce au loc în metalurgia fierului sau a extragerii plumbului şi zincului din zguri, procedeul Wältz şi Fuming. Utilizarea reducătorilor gazoşi s-a încercat însă numai pe scară experimentală [60].

Utilizarea gazului metan în aceste procese pe baza celor arătate de O k u n e v [60] cu privire la posibilitatea de reducere de către oxidul de carbon a magnetitei, oxidului feros şi oxidului de zinc existent în zguri vine în sprijinul acestui proces.

Faptul că zincul şi plumbul trec în stare de vapori şi se reoxidează (în procedeul Wältz sau Fuming) nu constituie un inconvenient al procesului.

CONCLUZII

Din cele arătate mai înainte rezultă :

1. Gazul metan constituie un reducător activ în procesele de reducere a metalelor din oxizi.

2. La temperaturi mai mari de 900°C are loc disocierea puternică a gazului metan, iar produsele disocierii, C şi H_2, constituie la rîndul lor reducători activi în mod direct şi mai ales prin oxidul de carbon rezultat.

3. Bioxidul de carbon şi vaporii de apă rezultaţi în procesul reducerii nu intervin ca agenţi oxidanţi decît într-o măsură foarte redusă. Aceasta se datoreşte apariţiei carbonului solid rezultat al disocierii gazului metan, care la temperatura de lucru trece din nou în oxid de carbon şi hidrogen.

4. Gazul metan în anumite condiţii poate fi utilizat în toate domeniile în care se folosesc reducători solizi sau gazoşi în vederea extragerii metalelor din minereuri sau zguri.

Primită la redacţie la data de 7 septembrie 1959.

Institutul politehnic Bucureşti,
Laboratorul de metalurgie neferoasă

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТАНА В ПРОЦЕССАХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе рассматривается возможность использования метана в качестве восстановителя в металлургических процессах.

С этой целью исследуются:

— термодинамические свойства метана и других химических соединений на основе существующих в специальной литературе данных;

— использование газообразных восстановителей в металлургических процессах;

— химические реакции, происходящие в процессе восстановления металлических окислов при помощи метана и других восстановителей;

— термодинамика этих реакций с анализом возможности их развития при различных условиях, а также реакции, имеющие возможность сыграть преобладающую роль в восстановлении металлических окислов;

— вычисляется свободная для различных реакций энергия, на основе новых данных, имеющихся в литературе, и результаты сопоставляются с уже известными данными.

В заключение указывается, что метан может быть активным восстановителем даже и в металлургии цинка, несмотря на все трудности, возникающие вследствие легкой окисляемости этого металла.

В заключение указывается, также что в процессе обработки металлургических шлаков, содержащих окись цинка и окись свинца, метан не может быть использован в качестве восстановителя.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Кривые равновесия (изобары) реакции диссоциации природного горючего газа-метана [22].

Рис. 2. — Диссоциация метана при различных температурах (по Гринвуду).

Рис. 3. — Графическое определение критической температуры при восстановлении окиси цинка при помощи CH_4 путем использования постоянной равновесия реакций $C+2H_2=CH_4$ и $ZnO+CH_4=Zn+CO+2H_2$ [30].

Рис. 4. — Изменение ΔF при реакциях восстановления: $ZnO+C=Zn+CO$(I); $2ZnO+C=2Zn+CO_2$ (2); $ZnO+CO=Zn+CO_2$ (3); $ZnO+CH_4=Zn+CO+2H_2$ (4).

Рис. 5. — Изменение константы равновесия реакции $CH_4=C+2H_2$ по Льюису и Рандалю [1], Эукепу и Фриду [2] и Р. Шенку [3].

Рис. 6. — Изменение константы равновесия реакции $CH_4 \rightleftarrows C+2H_2$ с температурой в присутствии стали с различным содержанием углерода [32].

Рис. 7. — *a* — окись меди до восстановления; *b* — то же после восстановления (по Пфеферкорну) [47].

Рис. 8. — Скорость восстановления окиси меди при помощи графита при различных температурах в вакууме и в присутствии газообразных продуктов реакции.

Рис. 9. — Кинетика восстановления окиси цинка при помощи углерода при 1 000°. Гомогенезированная $ZnO+C$ в брикетах (1), негомогенизированная смесь ZnO

и C в брикетах (2), небрикетированная смесь ZnO+C (3), ZnO засыпанная, на слой угольной пыли (4), графит на слое ZnO (5), ZnO между двумя слоями угольной пыли (6).

Рис. 10. — Изобары состава газов для восстановления ZnO при помощи CO; непрерывные линии указывают проценты Zn (пары) или CO_2 при равновесии, пунктир CO в процентах (давление P в атмосферах) [57].

Рис. 11. — Кривые равновесия при восстановлении ZnO при помощи CO и C (по O' Гарра).

Рис. 12. — Диссоциация CO_2 при различных давлениях в зависимости от температуры (по Ростовцеву).

Рис. 13. — Изменение свободной энергии реакции Белль-Будуара в зависимости от температуры.

Рис. 14. — Изменение термодинамического потенциала кислорода в зависимости от температуры.

Рис. 15. — Изменение частичного давления паров цинка в зависимости от температуры.

Рис. 16. — Упругость паров цинка при различных температурах [22].

SUR L'UTILISATION DU GAZ MÉTHANE DANS LES PROCESSUS DE RÉDUCTION DES MÉTAUX

RÉSUMÉ

Dans la présente Note, l'auteur analyse les possibilités d'utiliser le gaz méthane comme réducteur dans les processus métallurgiques.

A cette fin il étudie :

— les propriétés thérmodynamiques du gaz méthane et d'autres combinaisons chimiques en vertu des données fournies par la littérature de spécialité ;

— l'utilisation des agents réducteurs à l'état gazeux dans les processus métallurgiques ;

— les réactions chimiques ayant lieu dans les processus de réduction des oxydes métalliques au moyen du gaz méthane et d'autres réducteurs ;

— la thermodynamique de ces réactions dans différentes conditions ainsi que des réactions pouvant jouer un rôle prépondérant dans la réduction des oxydes métalliques ;

— le calcul de l'énergie libre dans les différentes réactions partant des nouvelles données fournies par la littérature, en comparaison avec les données actuellement connues.

Pour conclure cette étude, l'auteur montre que le gaz méthane peut être un réducteur actif même dans la métallurgie du zinc, malgré toutes les difficultés soulevées par la grande oxydabilité de ce métal.

Il résulte, des données présentées, que dans les processus de traitement des laitiers métallurgiques contenant de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de plomb, le gaz méthane peut être utilisé comme agent réducteur.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbes d'équilibre (isobares) de la réaction de dissociation du gaz méthane [22].

Fig. 2. — Dissociation du gaz méthane à différentes températures (d'après Greenwood).

Fig. 3. — Détermination graphique de la température critique pour la réduction du ZnO au moyen du gaz méthane en tant que réducteur et à l'aide de la constante d'équilibre des réactions : $C + 2H_2 = CH_4$ et $ZnO + CH_4 = Zn + CO + 2H_2$ [30].

Fig. 4. — Variation ΔF pour les réactions de réduction :

$$ZnO + C = Zn + CO \quad (1)$$

$$2ZnO + C = 2Zn + CO_2 \quad (2)$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2 \quad (3)$$

$$ZnO + CH_4 = Zn + CO + 2H_2 \quad (4)$$

Fig. 5. — Variation de la constante d'équilibre de la réaction $CH_4 = C + 2H_2$, d'après Lewis et Randall [1], Eucken et Fried [2] et R. Schenk [3].

Fig. 6. — Variation avec la température de la constante d'équilibre de la réaction $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$ en présence d'aciers à différentes teneurs en carbone [32].

Fig. 7. — *a*) Oxyde de cuivre avant réduction ; *b*) le même, après réduction (d'après Pfeferkorn) [47].

Fig. 8. — Vitesse de réduction de l'oxyde de cuivre à l'aide du graphite, à diverses températures, dans le vide et en présence des produits gazeux de la réaction.

Fig. 9. — Cinétique de la réduction de l'oxyde de zinc au carbone, à la température de 1 000°C. Briquets à mélange broyé de ZnO + C (*1*) ; briquets à ZnO et C dans un mélange non homogène (*2*) ; mélange non briqueté de ZnO + C (*3*) ; poudre de charbon recouverte de ZnO (*4*) ; graphite sur une couche de ZnO (*5*) ; ZnO, entre deux couches de poudre (*6*) [50].

Fig. 10. — Les isobares de la composition des gaz pour la réduction du ZnO par le CO ; trait plein = pour-cents de Zn (vapeur) ou CO_2 à l'équilibre ; en pointillé pour-cents de CO (la pression P en atmosphères) [57].

Fig. 11. — Les courbes d'équilibre lors de la réduction du ZnO aux CO et C (d'après O'Harra).

Fig. 12. — Dissociation du CO_2 à différentes pressions, fonction de la température (d'après Rostovtzev).

Fig. 13. — Variation avec la température de l'énergie libre de la réaction de Bell-Boudouard.

Fig. 14. — Variation du potentiel thermodynamique de l'oxygène, fonction de la température [69].

Fig. 15. — Variation de la pression partielle de la vapeur de Zn, fonction de la température.

Fig. 16. — Tension des vapeurs de zinc à différentes températures [22].

BIBLIOGRAFIE

1. R.G.M. LIEBIG, *Zink und Cadmium.* Leipzig, 1913, 43.
2. E. PROST, *Métallurgie des métaux autres que le fer.* Paris-Liège, 1924, 18.
3. M. BODENSTEIN, *The Mecanism of the Metallurgical Productions of Zinc.* Trans. Am. Electrochem. Soc., **51**, 449 (1927).
4. M. LAMARCHAND, *Sur l'étude des réactions de la métallurgie du zinc.* Comp. rend., **170**, *29*, 805—807 (1920).
5. O. BOUDOUARD, *Recherches sur les équilibres chimiques.* Ann. Chim. Phys., **24**, 74—75 (1901)
6. К. Г. МЕЙЕР, *Плавка цинка с точки зрения химии и термодинамики.* ОНТИН, *85* (1933).
7. C. G. MAIER a. O. RALSTON, *The gaseous Reduction of Zinc.* Trans. Am. Elektrochem., **51**, 339 (1927).
8. H. A. DOERNER, *Reduction of Zinc ores by natural gas.* Trans. of the AIME, **121**, 676 (1936).

9. D. Henault, Chemie & Industrie, nr. special 135 (1934).
10. H. Coley, *Zinc Metallurgy*. Minning Mag., **35**, 323 (1926).
11. C. Cîndea şi I. Kühn, Bul. Soc. Chimie din Romînia, *1—2*, *121—130*, 47—60 (1934).
12. M. Constantinescu, *Utilizarea gazului metan la producerea buretelui de fier*. Ed. Acad. R.P.R., Sesiunea Acad. 2—12 iun. (1950).
13. D. Briscan, O. Mayer şi W. Fildender, *Reducerea magnetitei cu metan*. Archiv für Eisenhüttenwesen, 357—60 (1930).
14. М. П. Вукалович и В. А. Кирилин, *Термодинамика свойств газов*. Машгиз, 1935.
15. M. Randall, A. Mohammad, *The Synthesis and Free Energy of Methan*. Journ. Ind. Eng. Chem. *1921*, 1048 (1929).
16. C. G. Maier şi O. C. Ralston, *The gaseous Reductions of zinc*. Trans-Am. Electr., **51**, 339 (1927).
17. K. K. Kelley, *Thermodynamic Consideration of the Synthetic Methanol Process*. Journ. Ind. Eng. Chem., 21, 333 (1929).
18. O. Kubaschevski, E. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*. London, 1951.
19. O. Kubaschevski, Zeitschrift f. Metallkunde, *30*, 325 (1938).
20. D. C. Giming, R. J. Caruccini, Nat. Bur. Standard J. Resch. *38*, 583, (1947).
21. G. N. Lewis, M. Randall, *Thermodinamics*, Mc Grow Hill Co., New York, 551.
22. А. Н. Вольский, *Теория металлургических процессов. 1*. ОНТИ, 1955.
23. R. Schenk, Zeitschr. f. anorg. Chem., *113*, 315 (1927).
24. — Zeitschr. f. Erz u. Met., *3*, 155 (1951).
25. C. Cîndea şi I. Kühn, Bulet. Soc. Chimie din Romînia, *1—2*, 121—130 (1934).
26. Г. И. Чуфаров и Е. П. Татиевская, *Механизм и кинетика восстановления окислов металлов* p. 21—65 din Физико-химическая основа производства чугуна. Металлургиздат, 1956.
27. Г. И. Чуфаров и Е. П. Татиевская, Сборник *Проблемы Металлургии*, изд. АН СССР, **15**, 1953.
28. С. Т. Ростовцев, *Механизм и кинетика восстановления окислов железа газами*, din Физ-хим. основа пр. чуг. 65—80, Металлургиздат (1956).
29. Г. И. Пагодин и Г. В. Земсков, *Газовая цементация стали*. Машгиз, 1957, 29—30.
30. К. Г. Мейер, *Плавка цинка с точки зрения химии и термодинамики*. ОНТИ 1933, 92—93.
31. C. Cîndea şi I. Kühn, *Die Reduktion von Zinkoxyd mit Naturgas*. Bulet. Soc. Chim. din Romînia, *3—4*, 125—128 (1933).
32. Г. И. Пагодин и Г. В. Земсков, *Газовая цементация стали*. Машгиз, 1957, 30—32.
33. В. Т. Чириков, *Теория и практика цементации и современного метода термической обработки стали*, Машгиз, 1954.
34. В. Т. Фастовский, *Метан*. Москва. 1947.
35. Б. С. Гуляницкий и Д. М. Чижиков, *Восстановление окиси магния с углеродом*, ТЗВ АН СССР ОТН, **II** (1955).
36. А. А. Баиков, *Собрание Трудов*, ИАН СССР, **II**, 318 (1948).
37. H. O. Hoffmann, *Metallurgy of zinc and cadmium*. New York, 1928.
38. V. I. Mastovici, Metallurgie, *8*, 77 (1911).
39. W. Baukloh, Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem., *222*, 189 (1935); *230*, 315 (1937).
40. П. В. Гелд, *Механизм восстановления окислов твердым углеродом*. Успехи Химии. **XXVI**, *9*, 1070—1086 (1957).
41. Г. И. Чуфаров, Сборник *Проблемы металлургии. 15*. Изд. АН СССР, 1953.
42. A. Kurpkovski, *Zasady novocsenez metallurghi* W., Zarysse-Warszawa, 1951.
43. С. Т. Ростовцев, *Теория металлургических процессов*. Металлургиздат, 378—387 (1956).
44. Б. С. Гулянитки, Известия АН СССР, ОТН, 13 (1955).
45. E. Iwancîv, Arhivum Gornictwa I Hutnistwa, XI, 2 (1953).
46. М. И. Балсин, *Порошковая Металлургия*. Металлургиздат, 1948.
47. Г. Пфеферкорн, *Образования окислов металлов и их восстановления*. Применение электронной микроскопии. Металлургиздат, 1957, 155.
48. Б. С. Гуляницкий и Д. М. Чижиков, Известия АН СССР, ОТН, **II**, 13 (1955).

49. Г. И. Чуфаров и Е. П. Татиевская, *Механизм и кинетика восстановления окислов металлов* din *Физико-хим. основа произв. чугуна.* Металлургиздат, 1956, 61.
50. П. В. Гельд, *Механизм восстановлений окислов твердым углеродом.* Усп. химии, **XXVI**, *9*, 1078 (1957).
51. Z. Horwath, *A cinkoxid redukciojanal lejátszoda folyamatok termodinamikay viszgálata.* Kohászati Lapok *1—2*, 32 (1957).
52. H. Grothe, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von K. Hoffmann. Physikalische chemische Fragen der thermischen Zinkgewinnung.* Erzmetall, *4*, *4*, 133—136 (1951).
53. K. Hoffmann, *Physikalische chemische Fragen der thermischen Zinkgewinnung.* Erzmetall *4*, *1*, *3* (1951).
54. Окунев, *Некоторые вопросы теории* Цветные металлы, 7, 30—36 (1956).
55. А. С. Тамариов и Г. А. Панюшии, *Восстановление окислов металлов при повышенных давлениях* din Физ. хим. основа проид. чугуна. Металлургиздат, 1956, 111.
56. E. Iwanciv, Arhivum Gornictwa i Hutnistwa, *1*, 131 (1953).
57. К. О. Мейер, *Плавка цинка с точки зрения химии и термодинамики.* ОНТИ, 51 (1933).
58. K. Hoffmann, *Physikalische — chemische Fragen der thermischen Zinkgewinnung.* Erzmetall, *4*, *1—3* (1951).
59. Z. Horwath, *A cinoxid redukciojanal lejatszodo folyamatok thermodinamikai vizsgálata.* — Kohászti Lapok, *1—2*, 35 (1957).
60. Окунев, Цветные Металлы, *7*, 30—36 (1956).
61. H. Grothe, *Bemerkungen zu dem Ausatz von K. Hoffmann, Erzmetall, 4, 4*, 270—276 (1951).
62. З. Ф. Чуханов, *Механизм и кинетика взаимодействия углекислого газа с коксом*, din Физ. хим., основа произд. чугуна, Металлургиздат, 1956, 164.
63. А. Н. Вольский, *Теория металлургических процессов.* p. I. ОНТИ, 1935, 321—331.
64. С. Т. Ростовцев, *Теория металлургических процессов.* Металлургиздат, 1956, 233.
65. С. Т. Ростовцев, Доклады АН СССР, **93**, *1*, 131; *2*, 329 (1953).
66. А. Н. Вольский, *Теория металлургических процессов*, p. I. ОНТ ОНТИ, 1935, 440—450.
67. С. Т. Ростовцев, *Механизм и кинетика восстановления окислов железа газами* din Физ. хим. основа произд. чугуна, Металлургиздат, 1956, 76.
68. H. Millar, *The heat of capacity at low temp. of zincoxide.* Journ. Am. Chem. Soc., **50**, 2563 (1928).
69. G. Björling, *Ein Beitrag zur Thermodynamik der Kondensation von Zink.* Erzmetall, *7*, 2, 69 (1954).
70. Z. Horwath, *A cinkoxid redukciojanal lejatszodo folyamatok termodinamikai viszgalata.* Kohászati Lapok *3*, 118 (1957).
71. Ф. М. Лоскутов, *Металлургия свинца и цинка.* Металлургиздат, 1957.
72. S. W. K. Morgan, Metalurghia, 56, 335, 115—120 (sept. 1957).
73. В. И. Бережковский, *Новый процесс производства цинка,* Цветные металлы, *1*, 84—87 (1958).

OBSERVAȚII ASUPRA DILATAȚIEI CUARȚULUI

DE

OVIDIU BOLGIU și AURELIA DUMITRESCU

În lucrări anterioare [1], [2] s-a arătat că, în timpul încălzirii cuarțului, în aer se produc mult mai multe transformări decît au fost semnalate anterior.

Evidențierea acestor transformări s-a făcut prin determinări termice diferențiale.

În interpretarea diagramelor termice diferențiale s-a ținut seamă numai de anomaliile mai bine marcate fără să atribuim anomaliilor mici de detaliu caracterul unor transformări.

Studiul comparativ detaliat al diagramelor termice diferențiale și al dilatației cuarțului a condus la concluzia că și cele mai mici anomalii în analiza termică diferențială corespund unor transformări care sînt puse în evidență și în diagramele de dilatație.

Reproductibilitatea diagramelor termice diferențiale este asigurată lucrînd în condiții pe cît posibil identice.

Detaliile care apar în diagrama termică diferențială depind de raportul dintre scara temperaturii și cea a diferenței de temperatură, adică sensibilitatea galvanometrului.

Dacă scara temperaturii este mare, buclele curbei apar aplatizate, dacă este prea mică se pot confunda iar determinarea temperaturii devine cu totul aproximativă.

Credem că scara de temperatură adoptată este optimă pentru cuarț. Etalonul de „Chronin" utilizat, avînd conductibilitate termică mare, a permis marcarea chiar și a celor mai mici diferențe de temperatură.

Ca și în lucrările anterioare, s-a menținut în noile determinări viteza de încălzire la 5°C/minut.

Studiul diferitelor forme de silice a dus în ultimii ani la descoperirea unor transformări ale cuarțului marcate numai prin dispariția proprietăților piezoelectrice la —183,5°C și la 845°C [3].

Au fost puse în evidență și varietăți noi de silice [4] dintre care unele stabile la temperatura ordinară.

Pentru precizarea transformărilor cuarţului în timpul încălzirii în aer între 20 şi 1 000°C s-a studiat dilataţia unor monocristale de cuarţ de Istria.

S-a lucrat pe baghete de 75 mm lungime şi 3,5 mm diametru. Baghetele au fost toate tăiate din acelaşi cristal sub un unghi ascuţit faţă de axul principal.

Determinările s-au făcut cu dilatometrul universal Leitz şi cu un dilatometru construit de noi pe principii similare.

Pentru a determina cît mai bine anomaliile de dilataţie s-au încălzit probele lent, cu 1°C/minut. În acelaşi scop pe porţiunile cu coeficienţi mari de dilataţie s-a mărit scara temperaturilor.

La dilatometrul universal Leitz curba de dilataţie în funcţie de temperatură este dată de deplasarea unui spot luminos a cărui mişcare după abscisă este determinată de rotirea oglinzii unui galvanometru, care este legată — în derivaţie cu milivoltmetrul pe care se urmăreşte temperatura — la termocuplul Pt-PtRh care indică temperatura.

Schimbarea sensibilităţii galvanometrului determină schimbarea scării temperaturilor.

Pentru porţiunile cu coeficienţi mici de dilataţie s-a micşorat scara temperaturilor şi s-a mărit cea a dilataţiei, ceea ce grafic accentuează anomaliile.

Amplificările cu care s-au lucrat fiind foarte mari (770 şi 980 ori) înregistrarea diagramelor s-a făcut pe intervale mai restrînse de temperatură.

În figura 1 este redată curba de dilataţie înregistrată la dilatometrul Leitz între 20 şi 425°C, în figura 2 între 390 şi 500°C, iar în figura 3 între 540 şi 1 000°C. În înregistrările din figurile 1 şi 2 s-a păstrat aceeaşi amplificare (770 ori) pentru dilataţie, dar diferă scara temperaturilor.

În figura 3 s-a utilizat o amplificare mai mare a dilataţiei (980 ori) şi s-a redus scara temperaturilor.

Înregistrările sînt redate reduse la scara 1 : 2. Pentru a scoate în evidenţă unele variaţii de coeficienţi la dilataţie, s-au trasat în linii fine întrerupte prelungirile unor porţiuni din diagrame, în care dilataţia este liniară.

Temperatura punctelor în care se produc schimbări nete de dilataţie a fost marcată pe figuri.

Din examenul comparativ al diagramei de analiză termică diferenţială din figura 4 şi al curbelor de dilataţie rezultă concordanţă între temperaturile la care se pun în evidenţă transformări ale cuarţului.

Există în diagrama termică diferenţială şi două puncte cărora nu le corespund anomalii în curba de dilataţie. Aceste puncte corespund temperaturilor de 330 şi 627°C.

Pe curba de dilataţie apare o anomalie clară între 883 şi 888°C iar pe diagrama termică diferenţială apar la 870 şi 897°C două puncte care credem că le sînt corespunzătoare.

Diferenţa de temperaturi, care depăşeşte erorile de măsurare, credem că se datoreşte faptului că, transformarea care are loc în acest interval se produce diferit în cazul încălzirii cu 5°C/minut corespunzătoare diagra-

DILATAȚIA CUARȚULUI

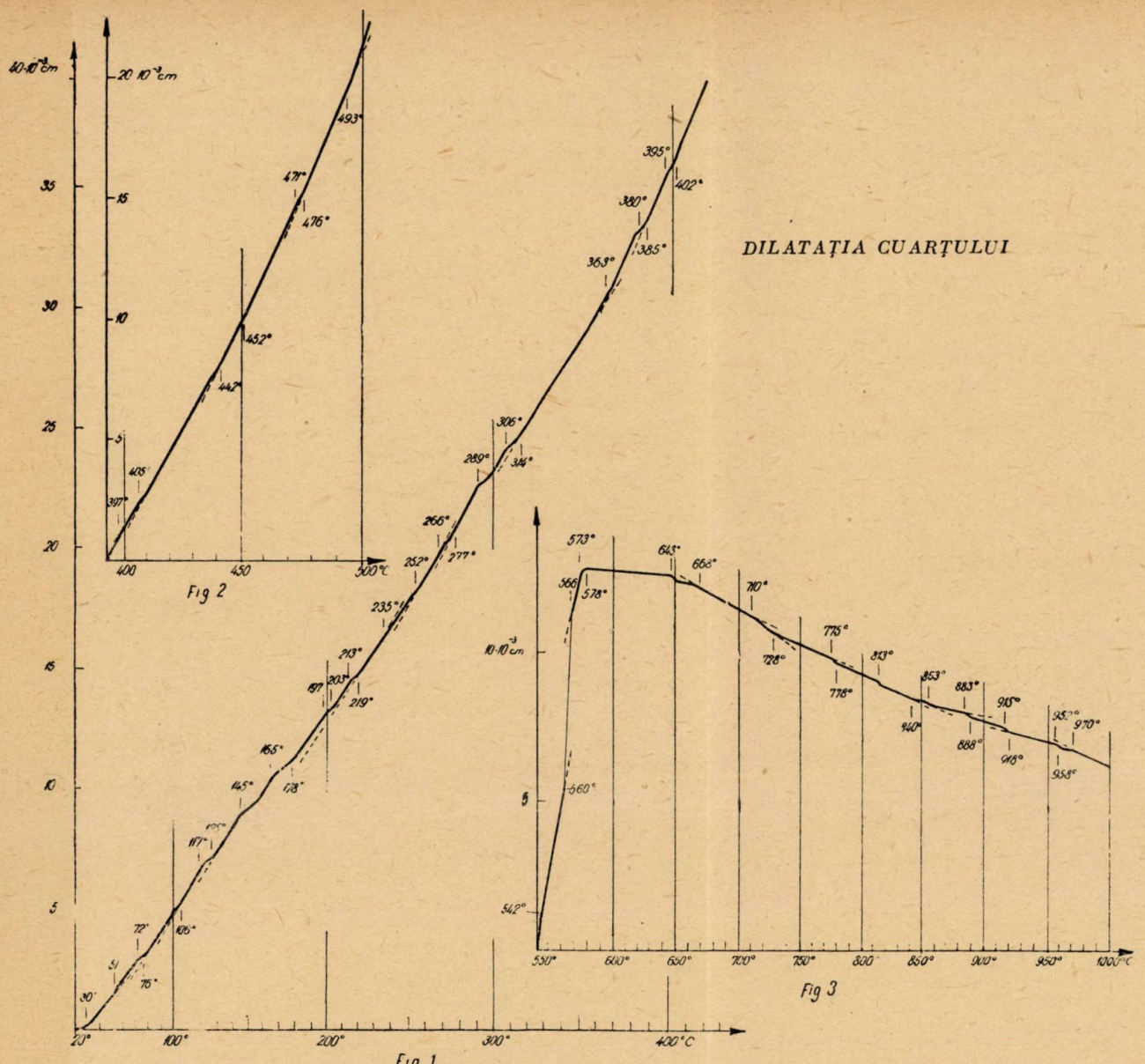


DIAGRAMA TERMICĂ DIFERENȚIALĂ A CUARȚULUI

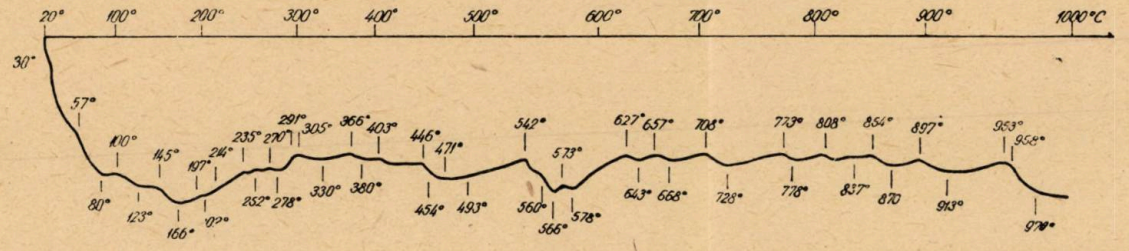


Fig. 4

mei termice diferențiale de cazul încălzirii cu 1°C/minut în cazul trasării curbei de dilatație.

Este interesant că este tocmai punctul cunoscut în care cuarțul începe să treacă ireversibil și lent în cristobalită metastabilă și aceasta în tridimită stabilă.

Încălzirea în analiza termică diferențială cu 1°C/minut nu mai permite înregistrarea clară a diferențelor de tempertură, iar trasarea curbelor de dilatație cu o viteză de încălzire de 5°C/minut face să nu mai fie perceptibile aproape toate anomaliile de dilatație.

În aceste condiții nu avem posibilitatea unor determinări experimentale care să precizeze situația.

Din examenul curbelor de dilatație, rezultă că transformările pe care le sufere cuarțul au caractere destul de diferite.

Sînt transformări care se manifestă numai printr-o schimbare a coeficientului de dilatație.

Asemenea transformări au loc la : 30, 235, 252, 266, 277, 363, 442, 452, 493, 542, 668, 710, 728, 840, 853 și 970° C.

Temperaturile indicate sînt cele din curbele de dilatație atît din cauza scărilor mai mari la care sînt înregistrate temperaturile, cît și din cauza vitezei mai mici de încălzire (1°C/minut), care dau mai precis punctele de transformare.

Pe diagrama termică diferențială aceste puncte apar clar, fie în puncte de inflexiune unghiulară a curbei, fie în puncte de maxime endoterme, la temperaturi care corespund în limite perfect acceptabile celor ale curbelor de dilatație.

Considerăm că în punctele în care se schimbă numai coeficientul de dilatație al cuarțului s-au produs variații bruște ale forțelor de atracție dintre atomi sau grupele SiO_4 din rețeaua cristalină.

Sînt alte puncte de transformare în care s-a produs un salt brusc în dilatație, urmat sau nu de o oarecare schimbare a coeficientului de dilatație. Asemenea puncte pot fi socotite cele de la temperaturile de 51, 560—566, 643, 775—778, 813, 883—888, 915—918 și 952—958°C.

Considerăm că asemenea transformări corespund unor schimbări mai mult sau mai puțin bruște ale distanțelor dintre atomii sau grupele $[SiO_4]$ din rețea. Nu este posibil să precizăm dacă asemenea transformări corespund unor simple translații și rotații de atomi sau grupări $[SiO_4]$ sau unor formări de germeni de transformare urmate de creșterea rapidă a lor în toată masa cristalului. Dată fiind viteza cu care au loc aceste transformări înclinăm să credem că ne găsim în prezența numai a rotațiilor și translațiilor.

O altă categorie de transformări corespunde unor mici intervale de temperatură în care dilatația suferă o încetinire după care reia un caracter liniar cu un coeficient de dilatație uneori foarte puțin diferit, alte ori foarte diferit. Asemenea transformări au loc în intervalele 72—76, 117—125, 197—203, 213—219, 380—385, 471—476 și 573—578°C.

Separația între aceste transformări și cele din categoria precedentă poate părea oarecum arbitrară, credem totuși că ne găsim în prezența unor fenomene cu caracter diferit.

Avem impresia că, în acest tip de transformări pentru un scurt interval de temperatură, reţeaua cristalină se dezordonează pentru a se reordona imediat, în majoritatea cazurilor într-o formă aproape identică cu cea care a precedat, iar în unele cazuri (573—578°C) într-o formă net diferită, făcută posibilă de transformări importante premergătoare (560—566°C).

Sînt şi transformări în care într-un scurt interval de temperatură dilataţia prezintă o anomalie, care poate chiar să nu se producă în acelaşi sens de la o determinare la alta şi care este urmată de revenirea la o dilataţie liniară cu un coeficient apropiat de cel care a precedat anomalia.

Asemenea transformări se remarcă în intervalele 99—106 şi 395—402°C dacă ne referim la figura 1, sau 397—405°C dacă ne referim la figura 2, diferenţele de temperatură fiind în limita erorilor.

În sfîrşit un ultim tip de transformări corespund unor anomalii pe intervale de temperatură realativ mari, în care dilataţia prezintă ondulaţii, fiind greu de precizat dacă aparţin unei singure transformări, sau dacă indică mai multe transformări, pe care condiţiile de determinare a dilataţiei nu permit să le rezolvăm în transformări distincte. Asemenea transformări apar în intervalele de temperatură : 145—165—178 şi 289—306—314°C.

Judecînd după diagrama termică diferenţială credem că se pot socoti următoarele transformări distincte : 145, 165—178, 298 şi 306—314°C.

În această ipoteză ar rezulta că, între 20 şi 1000°C, cuarţul suferă 37 de transformări sensibile în variaţia dilataţiei.

Intervalele în care dilataţia este liniară sau cel puţin continuă corespund unei variaţii continue a energiei datorită încălzirii.

În momentul în care se trece de la un coeficient de dilataţie la altul, fără o altă variaţie a dilataţiei, se produce probabil o variaţie a căldurii specifice fără o variaţie bruscă a energiei.

Cînd se trece de la un coeficient de dilataţie la altul cu variaţii ale dilataţiei, în punctul sau domeniul de transformare, se produce o variaţie bruscă a energiei.

Este probabil că unele din schimbările bruşte în dilataţie corespund excitaţiei termice a unor frecvenţe caracteristice (5, p. 172) care determină şi variaţia bruscă a energiei.

Fenomenele sînt probabil legate atît de atomi cît şi de grupele $[SiO_4]$ şi lanţurile hexagone ale acestor grupe în reţeaua cristalină a cuarţului.

Fiecărui interval cu coeficient de dilataţie constant îi corespund şi alte proprietăţi fizice caracteristice, care urmează să fie cercetate.

Transformarea cunoscută de la 573°C, care corespunde trecerii de la o varietate polimorfă la alta, nu diferă esenţial de unele din celelalte, decît dacă este privită din punct de vedere cristalografic.

Din alte puncte de vedere, pot apare alte transformări mai importante cum este de exemplu cea de la 840°C, care corespunde dispariţiei proprietăţilor piezoelectrice [3].

Faptul că pe curbele de dilataţie nu se observă nimic care să corespundă shimbărilor din diagrama termică diferenţială de la temperaturile

de 330 și 627°C socotim că se datorește corespondenței lor cu puncte în care, fie că există o schimbare de coeficient de dilatație imperceptibilă la sensibilitatea măsurătorilor noastre, fie că există un mic salt în dilatație, de asemenea sub limita posibilităților de observare la amplificarea cu care s-au măsurat dilatațiile.

Remarcăm că salturile bruște de 1—2 mm constatate la dilatații corespund unor variații ale parametrilor rețelei de ordinul, 1,7—2,10^{-3} Å, ceea ce apare insezisabil pe alte căi de cercetare.

Transformările cuarțului evidențiate între 20 și 1000°C lasă să se întrevadă transformări similare peste 1000°C și sub 20°C. Sperăm să putem cerceta și aceste domenii.

Pentru moment, propunem ca fiecare varietate de cuarț rezultat din studiul de față să fie notată cu litera q urmată ca indice de temperatura în grade Celsius, la care începe transformarea ei la încălzire.

Cu această notație și luînd în considerare temperaturile date de dilatație se pot distinge următoarele varietăți de cuarț : q_{30}, q_{51}, q_{72}, q_{99}, q_{117}, b_{145}, q_{165}, q_{197}, q_{213}, q_{235}, q_{252}, q_{266}, q_{277}, q_{289}, q_{306}, q_{363}, q_{350}, q_{395}, b_{442}, q_{452}, b_{471}, q_{493}, q_{542}, q_{560}, q_{573}, q_{643}, q_{668}, q_{710}, q_{728}, q_{775}, q_{813}, q_{840}, q_{853}, q_{883}, q_{915}, q_{952}, q_{970}, $q > 970$.

Din studii efectuate de noi asupra altor minerale rezultă caracterul discontinuu al dilatației corpurilor în general.

Discontinuitățile sînt legate de transformări chimice, de excitarea unor frecvențe caracteristice și probabil de variații în starea atomului.

Prin cercetarea unor proprietăți electrice, încă nesemnalate pînă acum am constatat că unele din transformările evidențiate în lucrarea de față se manifestă și în variația acestor proprietăți electrice.

Într-o lucrare, care este sub tipar în «Revue Roumaine de Métallurgie» (4, 1959, 2) se găsesc primele indicații în acest sens.

Primită la redacție la data de 2 octombrie 1959.

Laboratorul de materii prime și auxiliare al Institutului politehnic, București

ЗАМЕЧАНИЯ О РАСШИРЕНИИ КВАРЦА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Подробное изучение расширения кварца в соответствии с дифференциальным анализом выявило превращения, имеющие место в интервале температур от 20° до 1 000°C.

Были использованы большие увеличения (770 и 980 раз) и выбраны шкалы расширения и температуры с таким расчетом, чтобы как можно лучше выявить изменения коэффициентов расширения. Установлены некоторые превращения, в которых резко меняется лишь коэффициент расширения и другие превращения, в которых имеют место и резкие изменения расширения.

Отмечено 38 разновидностей кварца, из которых 25 ниже известной точки превращения 573°C и 13 выше этой точки превращения,

но ниже 1 000°C. Впервые выявлены аномалии расширения небольшой амплитуды, соответствующие 1,7—2,10^{-3} Å.

Исследования других минералов показали, что постройка кривых расширения позволяет наблюдать все химические и физические превращения при условии использования соответствующего увеличения и подходящего соотношения между шкалой расширения и шкалой температуры.

Точки превращения можно видеть на рисунках 1,2,3 и 4, изображающих записи в натуральную величину.

REMARQUES SUR LA DILATATION DU QUARTZ

RÉSUMÉ

L'étude détaillée de la dilatation du quartz, comparée à l'analyse thermique différentielle, a mis en évidence les transformations subies par le quartz entre les températures de 20° et 1 000 °C.

On a eu recours à de grandes amplifications (770 et 980 fois) et on a adapté les échelles de la dilatation et de la température de manière à mettre en évidence, le mieux possible, les variations des coefficients de dilatation. On a constaté qu'il y a des transformations où seul le coefficient de dilatation change, brusquement, et qu'il y en a d'autres où des variations brusques de la dilatation ont également lieu.

On a signalé 38 variétés de quartz dont 25 sous le point de transformation connu de 573°C, les 13 autres au-dessus de ce point, ne dépassant toutefois pas 1 000°C. On a mis, pour la première fois, en évidence des anomalies de la dilatation, d'amplitude réduite, correspondant pour le paramètre du réseau cristallin à 1,7—2,10^{-3} Å.

Des études portant sur d'autres minéraux ont montré que, à l'aide des courbes de dilatation on peut observer toutes les transformations chimiques et physiques, à condition d'une amplification convenablement choisie et d'un rapport juste entre l'échelle de la dilatation et celle de la température.

Les points de transformation sont visibles sur les figures 1, 2, 3 et 4, reproductions réduites à l'échelle 1 : 2 des enregistrements.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Bolgiu, A. Dumitrescu, *Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. I. Analiza termodiferenţială a transformărilor caolinitului şi cuarţului în timpul încălzirii.* Studii şi cercetări de metalurgie, **II**, *1—2*, 155 (1957).
2. — *Contribution à l'étude thermique différentielle des minéraux des roches. I. Analyse thermique différentielle des transformations de la kaolinite et du quartz pendant le chauffage.* Rev. de Métallurgie, Acad. R.P.R., **II**, 145 (1957).
3. П. П. Рудников, А. С. Бережной, *Реакции в твердых фазах.* Промстройиздат, Москва, 1949.
4. R. B. Sosman, *New and Old Phases of Silica.* Trans. Brit. Ceram, Soc., *54*, 655 (1955).
5. E. Fermi, *Molecole e cristalli.* XII. Nicola Zanichelli Editore, Bologna, 1934.

ASUPRA UNOR PROPRIETĂȚI ALE CALCARELOR ÎN LEGĂTURĂ CU UTILIZAREA LOR ÎN SIDERURGIE

DE

OVIDIU BOLGIU și SIGNE FRUCHTER

Siderurgia utilizează calcarele în furnalul înalt, în extragerea fierului din minereuri prin alte procedee, în aglomerarea minereurilor prăfoase și a concentratelor și în elaborarea oțelului.

În furnalul înalt calcarele sînt utilizate în general nearse, în timp ce în oțelărie sînt utilizate sub formă de var. Cea mai mare parte din calcarele utilizate la noi în țară în siderurgie intră în încărcătura furnalului înalt. Condițiile puse calcarelor utilizate în siderurgie sînt numai de natură chimică [1], [3], [4], [5].

Studiul de față urmărește să precizeze dacă unele caracteristici fizice pot avea influență din punct de vedere tehnologic și economic. Dat fiind interesul pe care îl prezintă alimentarea cu calcar a Combinatului Siderurgic „Gh. Gheorghiu-Dej”,-Hunedoara am examinat calcarele, care au fost luate în considerație în acest scop. Pentru a compara diferite varietăți de calcare am cercetat și travertinuri (Cărpiniș și Borsec), calcare compacte de apă dulce (Banpotoc) și marmore (Rușchița și Alun), care sînt de mai mic interes pentru siderurgie.

Corelația dintre temperatura de disociere și structura cristalină a calcarelor a fost semnalată de A. A. Baikov și A. C. Timarev [1], care au arătat că, la o presiune de o atmosferă CO_2, disocierea marmorei se face la 921°C, iar a unui calcar necristalin la 900°C.

S-a remarcat și faptul că varul produs din arderea calcarului, se dizolvă în zgură cu viteze foarte variate de la un calcar la altul, fără să se observe o dependență de compoziția chimică și fără să se fi găsit o altă explicație valabilă [2].

S-a susținut [3] că marmorele fiind mai pure sînt cele mai bune calcare pentru siderurgie.

Pentru a lămuri problema influenței caracteristicilor fizice ale calcarelor asupra comportării lor în siderurgie, am examinat comparativ

compoziţia lor chimică, structura microscopică, dilataţia, manifestarea în analiza termică diferenţială, greutatea volumetrică şi reactivitatea faţă de minereuri.

S-au făcut determinări asupra unor probe de marmoră de Ruşchiţa, marmoră de Alun, travertin de Cărpiniş (Deva), travertin de Borsec, calcar de Valea Domanului, calcar de Chimindia-Banpotoc, calcar de Săndulești (Turda), calcar compact de apă dulce de Banpotoc şi calcar de Colţani.

Examenul macroscopic şi microscopic pe secţiuni subţiri a arătat că, toate aceste materiale se pot grupa în trei categorii :

1. Calcare sedimentare nemetamorfozate, cuprinzînd travertinurile de la Cărpiniş lîngă Deva (pl. I, fig. 1) şi travertinurile de la Borsec, calcarul compact de apă dulce de la Banpotoc lîngă Deva şi calcarul de la Săndulești lîngă Turda (pl. I, fig. 2);

2. Calcare sedimentare puţin metamorfozate, cuprinzînd calcarele de la Colţani (pl. I, fig. 3), de la Chimindia-Banpotoc şi de la Valea Domanului ;

3. Calcare puternic metamorfozate, reprezentate prin marmora cu cristale mari de la Ruşchiţa (pl. I, fig. 4) şi marmora cu cristale mai mici de la Alun (pl. I, fig. 5) în apropiere de Hunedoara.

Travertinul de la Cărpiniş are o culoare variind de la alb la tabac în funcţie de conţinutul de oxizi de fier. Este un travertin tipic cu multe goluri şi urme de plante, bine cristalizat (pl. I, fig. 1) ceea ce îi dă calităţi excepţionale ca material de construcţie cu rezistenţă mare la acţiunea agenţilor atmosferici. Materialul cercetat de noi a provenit dintr-un bloc de culoare gălbuie spre tabac.

Travertinul de Borsec seamănă în totul macroscopic şi microscopic cu cel de la Cărpiniş, dar este în general mai alb.

Calcarul de la Banpotoc se deosebeşte de travertinul de la Cărpiniş, cu care este asociat din punct de vedere geologic, prin faptul că are puţine goluri macroscopice mici şi porozitate totală sensibil mai mică. Este tot aşa de bine cristalizat ca şi travertinul. În general, are culoare gălbuie spre tabac şi este utilizat intens în construcţii.

Planşa I

Secţiuni subţiri în calcare.

lumină polarizată, mărire 120 ×

Fig. 1. — Travertin de Cărpiniş

Cristale de calcită relativ mari, nemaclate, în diverse nuanţe de cenuşiu. Negru închis — goluri.

Fig. 2. — Calcar de Săndulești.

Mase de cristale foarte fine de calcită cu diaclaze şi nodule cu cristale de calcită mai mari. În nodule se observă goluri (negru).

Fig. 3. — Calcar de Colţani.

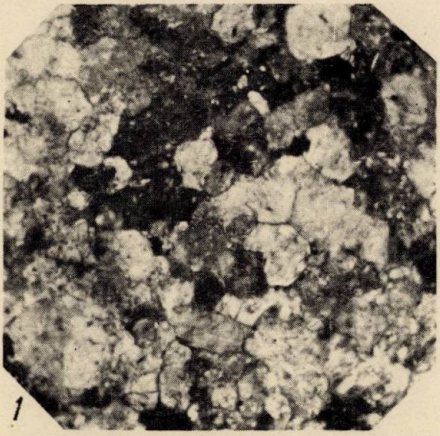
Cristale de calcită de diferite dimensiuni, unele maclate, fără goluri.

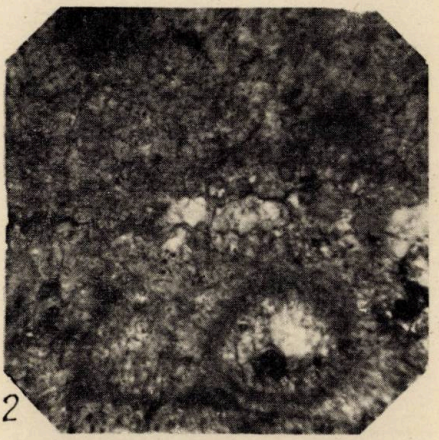
Fig. 4. — Marmoră de Ruşchiţa.

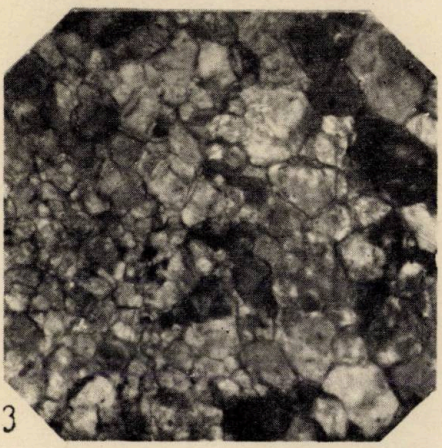
Macle polisintetice şi cristale de calcită foarte mari, intrînd în fotografie numai fragmente de cristale.

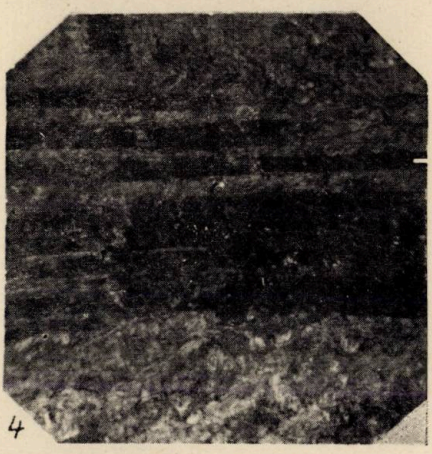
Fig. 5. — Marmoră de Alun.

Cristale şi macle de calcită.


1


2


3


4

5

Calcarul de Săndulești este un calcar cu cristale foarte fine, cu diaclaze și spații sferoidale cu aspect de geode umplute cu cristale mai mari de calcită (pl. I, fig. 2). Probabil spațiile sferoidale corespund cochiliilor diagenetizate ale unor microorganisme.

În toate materialele sedimentare nu apar cristale de calcită maclate. Sînt prezente mici nodule de limonit și rare cristale fine de cuarț. În travertinuri și în calcarul de Banpotoc apar și minerale argiloase.

Calcarul puțin metamorfozat de la Colțani (pl. I, fig. 3) are cristale de calcită cam de aceeași mărime cu ale travertinului de Cărpiniș, dar fără goluri, cu aspect net de recristalizare și macle de calcită. Același caracter îl prezintă și calcarul de Chimindia-Banpotoc.

Calcarele de Valea Domanului au cristalele ceva mai mari.

Atît calcarele de Colțani cît și cele de Valea Domanului se prezintă neomogen și de culori variabile.

Probele aproape albe de calcar de Colțani le-am notat cu *A*, pe cele cenușii cu multe diaclaze albe umplute cu cristale și macle mari de calcită le-am notat cu *B*, iar pe cele cu diaclaze fine uneori limonitizate cu litera *C*.

Calcarele de Valea Domanului prezintă o varietate gălbuie cu diaclaze cu calcită mai albă — notată cu *A* — și o varietate cenușie deschisă cu diaclaze fine mai închise la culoare notată cu *B*.

În toate calcarele puțin metamorfozate este prezent limonitul și cuarțul. Apar și cristale de mice. Toate aceste impurități apar în cristale fine și foarte puțin frecvente.

Marmora de Rușchița de care ne-am servit în lucrarea de față are o puritate excepțională și este alcătuită aproape exclusiv din cristale și macle mari (> 1 mm) de calcită (pl. I, fig. 4). În interiorul cristalelor mari apar adesea goluri.

Marmora de Alun (pl. I, fig. 5) studiată a fost din varietatea albă cu cristale și macle mult mai mici (circa 0,3 mm) decît cele ale marmorei de Rușchița, dar mai mari decît ale calcarelor sedimentare sau ale celor mai puțin metamorfozate. În marmora de Alun studiată apar foarte rar și cristale fine de cuarț și muscovită.

Din cele ce preced, se vede că din punct de vedere microscopic am căutat ca în studiul de față să fie reprezentate tipurile de structuri care se pot distinge la calcare.

În analizele chimice au fost dozați numai constituenții fundamentali (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO). Bioxidul de carbon este cuprins în pierderea la calcinare. Nu s-a dozat fosforul, cu tot interesul pe care îl prezenta pentru siderurgie, deoarece pentru aspectele problemei pe care le urmăream, era lipsit de interes. Alcalii, de asemenea, nu au fost dozați.

Tabelul de analize chimice arată că o parte din materiale au peste 1% SiO_2, iar calcarele de Colțani și Valea Domanului au și magnezie. Materialele studiate se încadrează fie în clasa I fie în clasa a II-a a STAS-ului pentru calcarele utilizate în siderurgie. Remarcăm că în calcarele de Colțani este prezentă și ceva mai multă alumină (0,5—1,5% Al_2O_3).

Examenul dilatometric al calcarelor s-a făcut pe probe de 1,25 cm lungime și 0,35 cm diametru. Curbele de dilatație au fost înregistrate optic cu o încălzire cu 5°C/min.

Tabel de analize chimice

%

Denumirea	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	P. C.
Marmoră de Ruşchiţa	0,46	—	urme	—	56,20	—	43,04
Marmoră de Alun	1,77	0,15	0,30	—	56,00	urme	42,27
Calcar *A* de Chimindia-Banpotoc	0,35	0,29	0,18	—	57,45	urme	42,90
Calcar *B* de Chimindia-Banpotoc	0,36	0,17	0,18	—	56,75	urme	43,60
Calcar *A* de Valea Domanului	0,35	1,20	0,27	—	38,19	7,45	46,30
Calcar *B* de Valea Domanului	1,59	0,50	2,52	—	54,00	3,10	38,25
Calcar *A* de Colţani	0,17	0,50	0,16	—	55,60	4,70	42,36
Calcar *B* de Colţani	0,72	1,50	0,51	—	54,40	3,50	42,39
Calcar *C* de Colţani	2,94	0,95	0,72	—	53,40	2,87	40,88
Calcar de Sănduleşti	0,44	urme	0,43	—	57,70	urme	42,90
Calcar de Banpotoc	1,86	0,28	1,61	—	54,24	—	43,05
Travertin de Borsec	2,70	0,38	1,01	—	53,30	urme	42,50
Travertin de Cărpiniş	1,15	0,37	1,72	—	55,70	urme	40,95

Din examenul acestor curbe în lumina analizelor chimice şi a studiului microscopic se pot trage unele concluzii interesante :

— Calcarele sedimentare prezintă curbe de dilataţie cu aspect similar (pl. II, fig. 2) dar pînă la temperatura de 1000°C calcarele propriuzise (Sănduleşti, Banpotoc) suferă transformări, care duc la răcire la o contracţie permanentă sensibilă, în timp ce travertinurile prezintă o mică expansiune permanentă.

— Prezenţa silicei în proporţie mai mare duce, în general, la mărirea dilataţiei pînă la 600°C cum se poate observa la calcarul *C* de Colţani (pl. II, fig. 4), travertinurile de Borsec şi de Cărpiniş (pl. II, fig. 3), calcarul de Banpotoc (pl. II, fig. 3), marmora de Alun (pl. II, fig. 1) şi calcarul *B* de Valea Domanului (pl. II, fig. 2).

— Prezenţa oxidului de magneziu în analiza chimică, apare foarte clar în curbele dilatometrice printr-un maxim la 600—780°C şi printr-o mărire a dilataţiei (pl. II, fig. 2 şi fig. 4). Sensibilitatea la variaţia procentului de MgO peste 3% este foarte mare.

— Eliminarea bioxidului de carbon în disocierea calcitei şi dolomitei se manifestă prin contracţie la mai puţin de 800°C pentru dolomită şi peste 800°C pentru calcită.

— Porozitatea materialului determină pînă la 1000°C o contracţie permanentă mai mică faţă de volumul maxim, aşa cum rezultă din com-

Planşa II

Dilataţia unor baghete de calcar de 1,25 cm lungime pînă la 1000°C, inclusiv răcirea.

Fig. 1

——— Marmoră de Ruşchiţa
–·–·– Calcar *A* de Chimindia-Banpotoc
– – – – Calcar *B* de Chimindia-Banpotoc
····· Marmoră de Alun

Fig. 2

——— Calcar *A* de Valea Domanului
–·–·– Calcar *B* de Valea Domanului

Fig. 3

——— Calcar de Banpotoc
– – – – Calcar de Sănduleşti
–·–·– Travertin de Cărpiniş
····· Travertin de Borsec

Fig. 4

——— Calcar *A* de Colţani
····· Calcar *B* de Colţani
– – – – Calcar *C* de Colţani

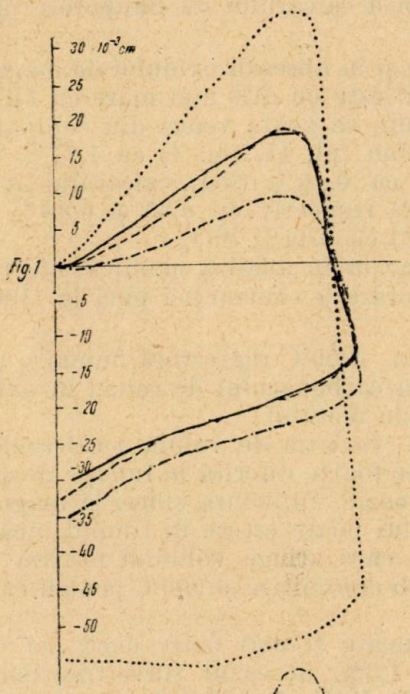


Fig. 1

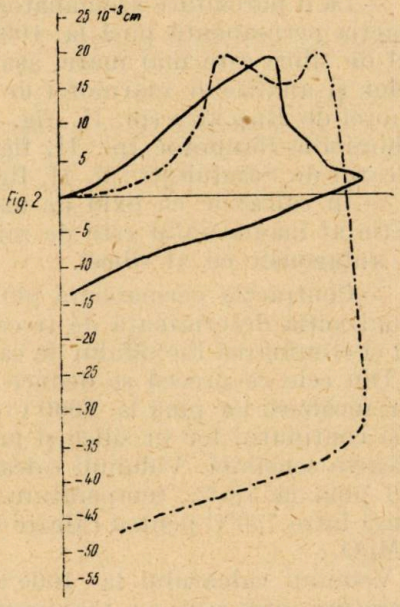


Fig. 2

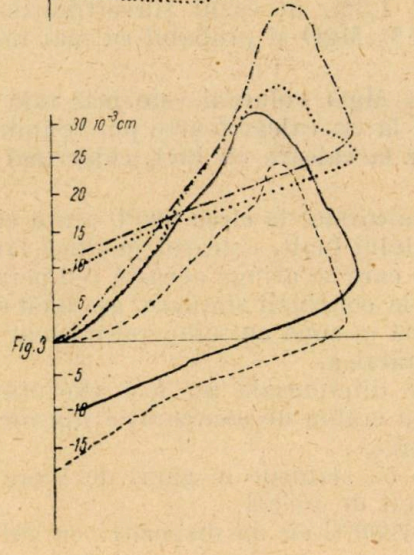


Fig. 3

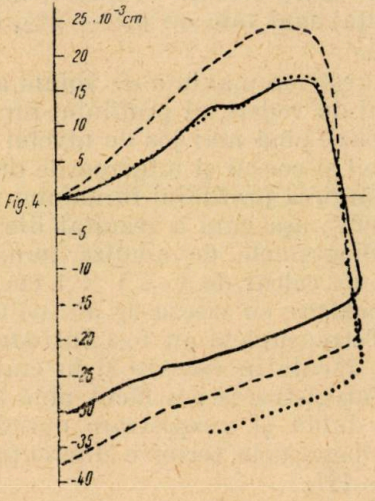


Fig. 4

pararea curbelor travertinurilor cu cea a calcarului de Banpotoc (pl. II, fig. 3).

— La o porozitate asemănătoare şi în absenţa oxidului de magneziu contracţia permanentă pînă la 1000°C este cu atît mai mare cu cît procentul de silice este mai mare, aşa cum se poate vedea din compararea curbelor şi analizelor marmorei de Alun (pl. II, fig. 1) cu 1,77% SiO_2, marmorei de Ruşchiţa (pl. II, fig. 1) cu 0,46% SiO_2, calcarului *A* şi *B* de Chimindia-Banpotoc (pl. II, fig. 2) respectiv cu 0,35 şi 0,36% SiO_2 şi calcarul de Săndulești (pl. II, fig. 3) cu 0,44% SiO_2.

— În calcarele cu oxid de magneziu în analiza chimică, efectul în dilataţie al magneziului este de micşorare a contracţiei pînă la 1000°C, adică antagonsit cu al silicei.

— Contracţia permanentă pînă la 1000°C reprezintă numai o parte din contracţia determinată de trecerea carbonatului de calciu în oxid de calciu şi eliminarea bioxidului de carbon rezultat.

Din cele ce preced se deduce că variaţia de volum a calcarelor în timpul încălzirii lor pînă la 1000°C este foarte diferită în funcţie de structură şi conţinutul lor în silice şi magnezie. Influenţa silicei şi magneziei este foarte sensibilă. Volumul calcarului poate creşte în timpul încălzirii cu 0,3 pînă la 3,6%, temperatura la care atinge volumul maxim fiind cuprinsă între 750°C pentru calcare slab dolomitice şi 900°C pentru calcare fără MgO.

Volumul calcarului la 1000°C poate fi mai mare decît cel de la temperatura ordinară cu maximum 1,3% în cazul travertinurilor, cu circa 0,1% în cazul unui calcar cu 7% MgO şi probabil cu mai mult la un conţinut mai mare de MgO.

Pentru calcarele compacte fără MgO volumul este mai mic decît cel de la temperatura ordinară, fiind la un calcar foarte pur (Săndulești, Ruşchiţa) mai mic cu 0,1 — 2%, iar la calcare cu SiO_2 chiar mai mult de 4%.

Creşterea maximă de volum a calcarelor la circa 900°C arată că, din punctul de vedere al profilului furnalului înalt, calcarul justifică lărgirea către bază pînă mai jos de nivelul la care se atinge această temperatură. Probabil şi cocsul şi minereurile duc la concluzii similare, aşa încît se justifică lărgirea profilului furnalului pînă în zona cu temperatură mai mare de 1150°C, aşa cum a rezultat din practică.

Diagramele de analize termice diferenţiale au fost executate pe prisme de calcar de 2 × 1 × 1 cm, cu etalon de comparaţie din nichel şi cu o încălzire cu viteza de 5°C pe minut.

Termocuplele au fost introduse cu sudurile în găuri de 1 mm diametru, făcute în calcare şi în etalonul de nichel.

Înregistrarea s-a făcut pînă la 1200°C cu un dispozitiv cu galvanometru dublu şi înregistrare optică.

Diagramele termice diferenţiale în mărime naturală sînt redate în planşa III.

Nu vom intra în analiza de detaliu a tuturor diagramelor, ci ne vom mulţumi să interpretăm diagrama termică diferenţială a marmorei de

Ruşchița, comparînd-o cu curba de dilatație a aceleiași marmore (pl. IV, fig. 1 și 2).

Pe curba de dilatație se observă de la temperatura de 20°C și pînă la 195°C o zonă cu un coeficient de dilatație variabil, aproape nul pînă la circa 80°C și apoi crescînd pînă la o mică anomalie (*a*) la 195°C. Acestei porțiuni a curbei îi corespunde în diagrama termică diferențială o absorbție de căldură pînă în punctul *a'* la circa 190°C.

Între punctele *a* (195°C) și *b* (560°C) ale curbei de dilatație coeficientul de dilatație este constant, iar pe diagrama termică diferențială corespunde între aceleași temperaturi, intervalul *a* — *b* la un nivel termic cu o diferență aproape constantă între marmoră și etalonul de nichel.

Socotim că efectul endoterm de la 20°C pînă la punctul *b* (560°C) este determinat de faptul că, marmora avînd o dilatație mult mai mare (cca de 4 ori) decît a nichelului, absoarbe o cantitate de căldură mai mare decît nichelul și apare deci o diferență de temperatură care se menține aproximativ constantă cît timp coeficientul de dilatație al marmorei nu se schimbă.

La 560°C coeficientul de dilatație se micșorează puțin și se menține constant pînă la 650°C în punctul *c*. Intervalul corespunzător în diagrama termică diferențială prezintă oscilații care trebuie să fie determinate de schimbări energetice în rețeaua cristalină simultane cu schimbări în poziția atomilor, schimbări premergătoare trecerii de la structura cristalină a carbonatului de calciu la aceea a oxidului de calciu.

În intervalul *c* (650°C) — *d* (730°C) — *e* (755°C) coeficientul de dilatație se schimbă de două ori în timp ce pe diagrama termică diferențială se vede că marmora a degajat căldură.

Socotim că acest interval este intervalul în care gruparea $[CO_3]$ din edificiul cristalin al calcitei formează CO_2 liber, iar oxigenul rămas ia locul carbonului în rețea, care se îndreaptă trecînd de la romboedru cu fețe centrate la cub cu fețe centrate.

Bioxidul de carbon format este captiv în interstițiile noului edificiu cristalin, care tinde să-și micșoreze parametrul de la 6,41 Å plus dilatația la circa 4,60 Å plus dilatația. Ansamblul acestui proces se soldează cu un efect exoterm.

Între punctele *e* (755°C) și *f* (860°C) dilatația încetează din cauza tendinței ionilor de calciu de a se apropia, care este contrabalansată de dilatația bioxidului de carbon format.

Rezultanta termică a procesului tinde să devie treptat endotermă de la *e* la *f*, așa cum se vede în diagrama termică diferențială.

Începînd din punctul *f* (860°C) rețeaua se contractă tinzînd către parametrul oxidului de calciu, iar bioxidul de carbon iese din rețea cu un maxim de viteză în intervalul *g* — *h*, în care efectul endoterm este maxim.

Planșa III

Diagramele termice diferențiale ale calcarelor studiate.

Fig. 1. — Marmoră de Ruşchița; Fig. 2. — Marmoră de Alun; Fig. 3. — Calcar *A* de Chimindia-Banpotoc; Fig. 4. — Calcar *A* de Valea Domanului; Fig. 5. — Calcar *A* de Coltani; Fig. 6. — Calcar de Săndulești-Turda; Fig. 7. — Calcar de Banpotoc; Fig. 8. — Travertin de Borsec; Fig. 9. — Travertin de Cărpinis.

Planşa III

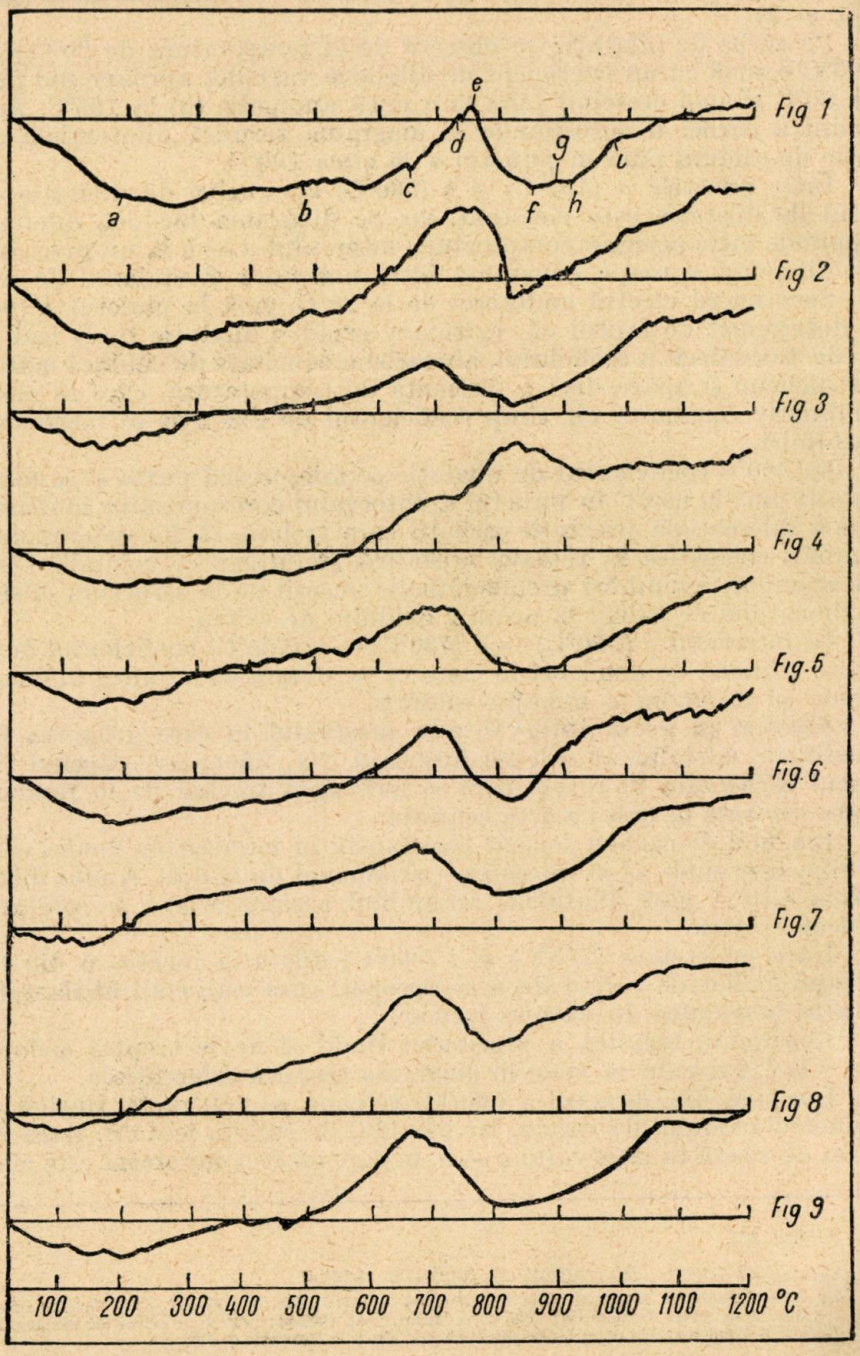
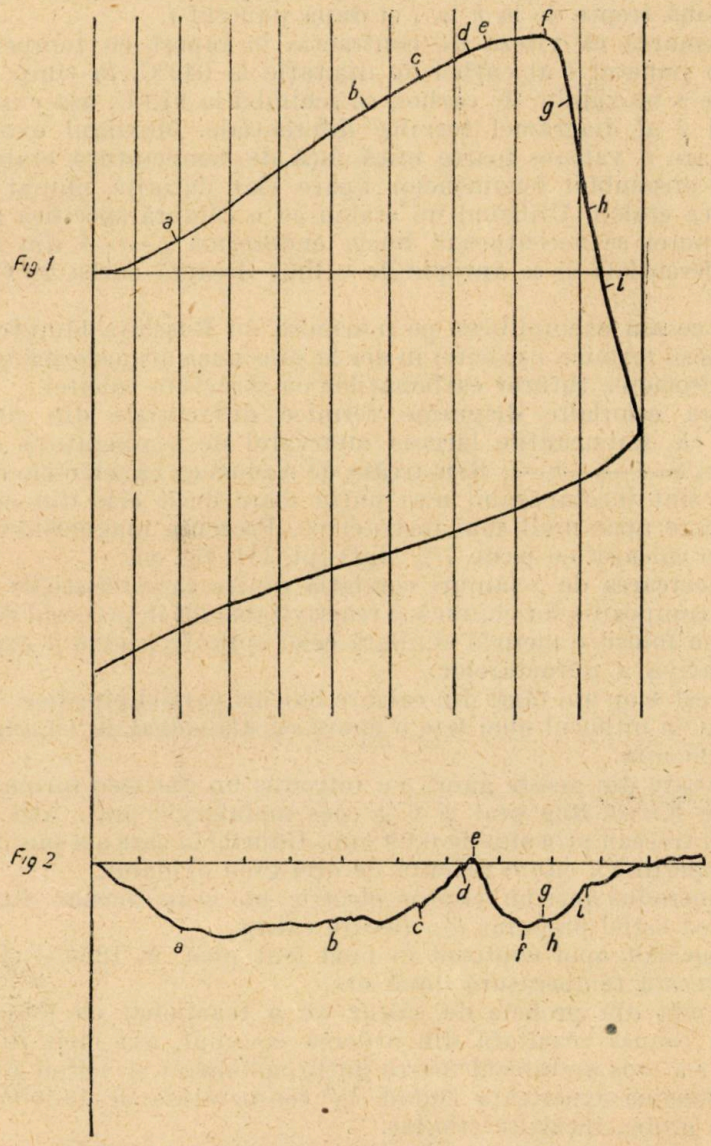


Fig 1
Fig 2
Fig 3
Fig 4
Fig.5
Fig.6
Fig.7
Fig 8
Fig 9
a
b
c
d
e
f
g
h
i
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 °C

Planşa IV



Comparaţie între curba de dilataţie a marmorei de Ruşchiţa şi diagrama termică diferenţială.

Fig. 1. — Dilataţia marmorei de Ruşchiţa.

— Literele marchează puncte de schimbarea coeficientului de dilataţie.

Fig. 2. — Diagrama termică-diferenţială a marmorei de Ruşchiţa.

— Literele marchează schimbări termice corespunzătoare celor vizibile pe curba de dilataţie.

Viteza de contractare a reţelei şi degajare a bioxidului de carbon scade în două trepte de la *h* la *i* şi după punctul *i*.

Se remarcă că viteza de contracţie în raport cu temperatura se schimbă în punctul *i* al curbei de dilataţie la 940°C, în timp ce viteza de degajare a bioxidului de carbon se schimbă la 970°C, aşa cum se vede în punctul *i* al diagramei termice diferenţiale. Maximul exoterm din punctul *e* are o valoare foarte mică faţă de temperatura etalonului de nichel, iar ansamblul fenomenelor apare clar datorită numai utilizării nichelului ca etalon. Utilizînd un etalon cu o căldură specifică apropiată de a marmorei se accentuează bucla endotermă *e—f—i* din diagrama termică diferenţială şi se apropie de o linie dreaptă curba 20°C—*a—b—c—d—e*.

Ceea ce am exemplificat pe marmora de Ruşchiţa lămureşte dinamica disocierii termice a calcitei în aer la presiunea atmosferică şi se poate aplica la disocierea tuturor carbonaţilor cu structura calcitei.

Asupra celorlalte diagrame termice diferenţiale din planşa III remarcăm că, impurităţile lărgesc intervalul de temperatură corespunzător buclei *e—f—g—h—i*. Remarcăm de asemenea că efectele diferitelor impurităţi sînt incomparabil mai puţin clare decît cele din curbele de dilataţie, care apar mult mai instructive. Prezenţa magneziului se vede clar abia în calcarul cu peste 7% MgO (pl. III, fig. 4).

În încercarea de a lămuri corelaţia dintre caracteristicile fizice ale calcarelor, compoziţia lor chimică şi reactivitatea lor în procesul de formare a zgurei, am folosit o metodă similară celei aplicate pentru a stabili coroziunea relativă a refractarelor.

În acest scop am tăiat din calcare blocuri paralelipipedice. În fiecare bloc s-a dat în mijlocul unei feţe o gaură cu diametrul de 19 mm şi adîncimea de 25 mm.

În fiecare din aceste găuri s-a introdus un amestec format din 6 g minereu de Krivoi-Rog praf şi 6 g cocs metalurgic praf. Atît minereul cît şi cocsul treceau prin sita de 0,09 mm. Găurile în care s-a pus amestecul au fost acoperite cu cîte o plăcuţă de oţel greu oxidabil.

S-a introdus într-un cuptor electric un grup format din cîte un paralelipiped astfel preparat din fiecare calcar.

S-a încălzit apoi cuptorul în mod lent pînă la 1200°C şi apoi s-a ţinut la această temperatură două ore.

Nici una din probele de calcar nu a reacţionat cu amestecul de minereu şi cenuşă rezultată din arderea cocsului, aşa încît din găurile respective s-a scos amestecul foarte puţin aglomerat şi nelipit de calcare.

S-a repetat experienţa ţinînd, la temperatura de 1350°C timp de o oră, alte probe, încălzite similar.

Calcarele cu excepţia marmorei de Ruşchiţa au reacţionat în aceste condiţii cu amestecul.

Probele au fost tăiate trecînd prin axul găurilor, imediat după răcire, în două jumătăţi egale.

S-a repetat de mai multe ori experienţa şi s-au planimetrat suprafeţele secţiunilor pe care s-a format zgură prin reacţia dintre amestec şi calcare. În planşa V este redat aspectul după tăiere al unei serii de probe.

Probe de coroziune (*reactivitate*) la temperatura de 1350°C.

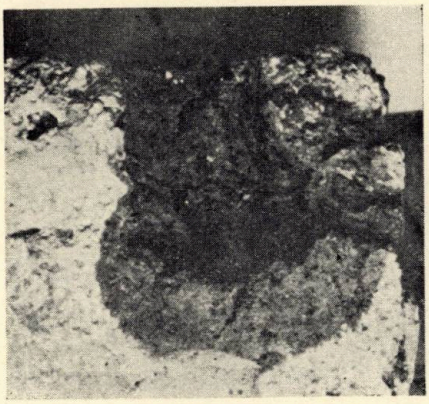


Fig. 1. — Travertin de Borsec.

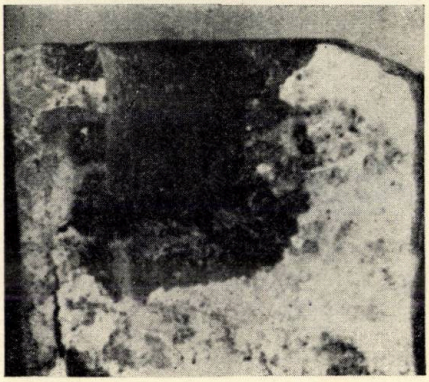


Fig. 2. — Travertin de Cărpiniș Deva.

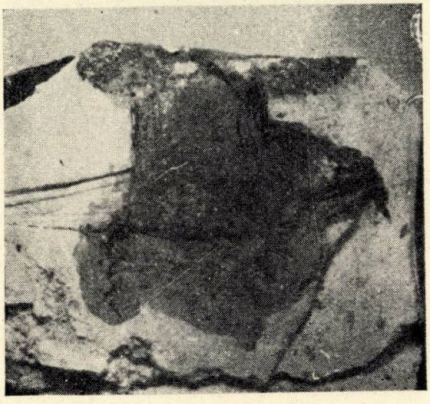


Fig. 3. — Calcar de Săndulești.

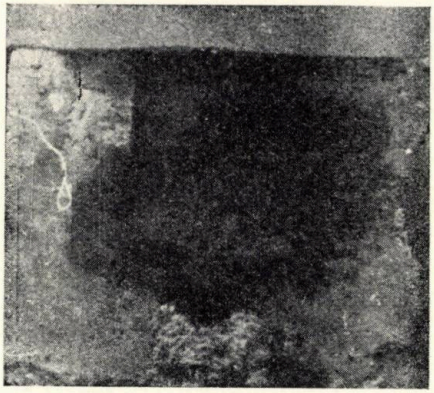


Fig. 4. — Calcar de Banpotoc.

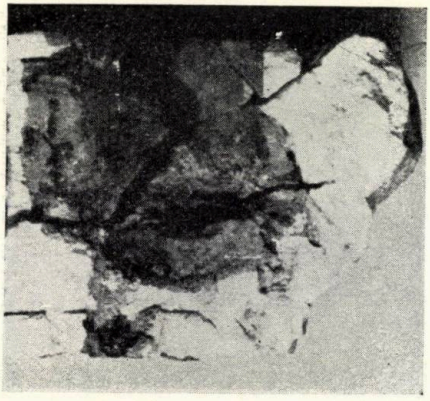


Fig. 5. — Calcar *A* de Chimindia-Banpotoc.

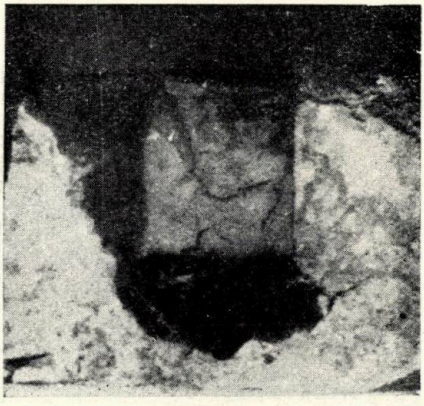


Fig. 6. — Calcar *A* de Colțani.

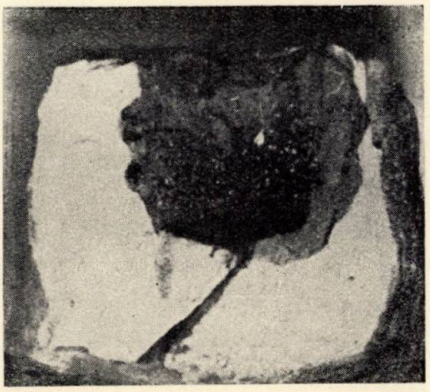


Fig. 7. — Calcar *A* de Valea Domanului.

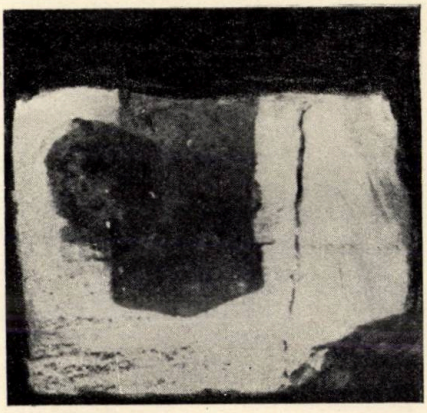


Fig. 8. — Marmoră de Alun.

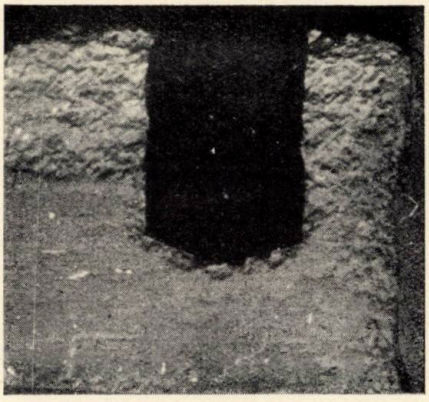


Fig. 9. — Marmoră de Ruşchiţa.

Rezultatele medii ale planimetrărilor pentru fiecare calcare au fost următoarele :

Calcarul	Suprafața medie pe care s-a corodat în secțiune calcarul, mm^2
Travertin de Borsec	1 748
Travertin de Cărpiniș	1 362
Calcar de Săndulești	1 336
Calcar de Banpotoc	1 295
Calcar *A* de Chimindia-Banpotoc	1 149
Calcar *A* de Colțani	1 043
Calcar *A* de Valea Domanului	465
Marmoră de Alun	202
Marmoră de Rușchița	0

Determinările de greutate volumetrică făcute pe mici blocuri din aceleași materiale au dus la următoarele valori medii :

Calcarul *A* de Chimindia-Banpotoc	2,80	g/cm^3
Calcarul *A* de Colțani	2,71	,,
Marmora de Alun	2,69	,,
Calcarul de Săndulești	2,65	,,
Calcarul *A* de Valea Domanului	2,63	,,
Marmora de Rușchița	2,59	,,
Calcarul de Banpotoc	2,52	,,
Travertinul de Cărpiniș	2,48	,,
Travertinul de Borsec	2,40	,,

Pe planșa V în care este redat aspectul secțiunilor în probele pe care s-a încercat coroziunea, adică reactivitatea în condițiile experiențelor, se vede la unele probe la partea superioară o zonă înnegrită din cauza reacției dintre calcar și oxidul format pe capacul de oțel. Evident, această zonă nu a fost luată în considerare în planimetrare.

Unele probe au crăpat în timpul răcirii, iar altele s-au mai spart și în timpul tăierii, s-a căutat totuși ca ceea ce s-a fotografiat să dea imaginea cea mai fidelă posibilă.

Planimetrarea suprafețelor s-a făcut bine deoarece partea zgurificată a fost mai rezistentă.

Din examenul rezultatelor se deduce :

— Reactivitatea cea mai mare o au calcarele sedimentare nemetamorfozate.

— Porozitatea calcarelor mărește reactivitatea.

— Reactivitatea scade repede cu mărirea cristalelor, așa încît, la temperatura de 1350°C, marmora de Rușchița — care are cele mai mari cristale din materialele studiate — are o reactivitate nulă.

Calcarul de Banpotoc care este sensibil mai poros decît cel de Săndulești are totuși o reactivitate ceva mai mică din cauza cristalelor mai mari. Din cauza cristalelor foarte fine, calcarul de Săndulești are o reacti-

vitate aproape egală cu travertinul de Cărpiniş care are porozitate mare dar şi cristale sensibil mai mari.

Influenţa mărimii cristalelor, la temperatura de 1350°C, pare a fi mult mai mare decît a porozităţii. La temperaturi mai mari, din cauza fluidităţii zgurii formate, este probabil că se accentuează efectul porozităţii.

— Se remarcă că creşterea conţinutului de MgO determină scăderea rapidă a reactivităţii la 1350°C, ceea ce era în parte de prevăzut, ţinînd seamă de comportarea refractarelor magnezitice faţă de oxizii de fier.

Faptul acesta explică opiniile contradictorii cu privire la comportarea calcarelor cu un conţinut ceva mai mare de MgO în furnalul înalt. Efectul lor bun se manifestă numai după formarea zgurii, care are loc la temperatură mai înaltă; este necesar un regim mai cald şi deci un consum mai mare de cocs.

Calcarele *A* de Colţani şi *A* de Valea Domanului, care nu diferă ca structură dar diferă cu 2,75% în conţinutul de MgO, ilustrează clar efectul oxidului de magneziu prin scăderea reactivităţii de la 1043 mm^2 la 465 mm^2.

În limitele conţinuturilor de silice pe care le-au avut calcarele studiate, care este infim faţă de cel din minereu, nu se constată o influenţă a silicei asupra reactivităţii.

Determinările de greutate volumetrică ne-au dat indirect o imagine a porozităţii totale. Prezenţa oxidului de magneziu nu a putut avea o influenţă sensibilă date fiind procentele reduse.

Remarcăm faptul că variaţiile de greutăţi volumetrice sînt destul de mari. Între calcarul de Săndulești şi cel de Banpotoc, care fac parte dintre cele care au fost luate în considerare pentru alimentarea furnalelor înalte de la Hunedoara, există o diferenţă de 0,13 g/cm^3.

Aceasta înseamnă că utilizînd calcar de Săndulești în loc de calcar de Banpotoc în acelaşi volum de furnal se poate încărca cu 5,15% mai mult calcar în greutate.

Este evident că aceasta are o influenţă sensibilă asupra randamentului furnalului la reactivităţi practic egale.

O reactivitate mai mare este evident că va determina o coborîre mai rapidă a încărcăturii la un regim termic identic, deci o mărire a producţiei cu acelaşi consum de cocs.

Pentru a obţine aceeaşi viteză de coborîre a încărcăturii la reactivitate mai mică, va trebui un regim mai cald, deci un consum mai mare de cocs.

Rezultă din cele ce preced că pentru alimentarea furnalelor înalte este recomandabil să se utilizeze calcare cu o reactivitate cît mai mare şi o greutate volumetrică de asemenea cît mai mare.

Ţinînd seamă de corelaţia proprietăţilor fizice rezultă că, se recomandă să se utilizeze în furnalul înalt calcare sedimentare compacte, cu cristale fine, fără MgO, sau cu foarte puţin MgO, spre a realiza un minim de consum de cocs.

Este evident că aprecierea reactivităţii cu metoda folosită de noi nu coincide în totul cu condiţiile din furnalul înalt, dar reprezintă o indicaţie corespunzătoare unei comportări similare.

În problema alimentării cu calcar a furnalelor înalte de la Hunedoara rezultă clar că, din punct de vedere calitativ calcarul de Săndulești este superior celorlalte.

Calcarul de Chimindia-Banpotoc apare calitativ apropiat de cel de Săndulești. Calcarul de apă dulce de Banpotoc are dezavantajul greutății volumetrice relativ mică.

Cele spuse cu privire la reactivitatea calcarelor pentru furnalul înalt sînt valabile și pentru banda de aglomerare, unde problema temperaturii de lucru este și mai acută.

Problema greutății volumetrice credem că se pune mai puțin. În orice caz, numai prin încercări de aglomerare s-ar putea preciza greutatea volumetrică a aglomeratului rezultat, greutate volumetrică care influențează evident randamentul furnalului.

Pentru oțelărie credem că trebuie să fie avută în vedere numa reactivitatea.

În orice caz, calcarul de Săndulești, din probele puse la dispoziție de Combinatul Siderurgic „Gh. Gheorghiu Dej", Hunedoara, apare cel mai indicat din punct de vedere calitativ pentru toate scopurile siderurgice.

Cele ce preced credem că au pus suficient în evidență rolul caracteristicilor fizice ale calcarelor în comportarea lor în siderurgie și bineînțeles în general în metalurgie.

În problemele de aprovizionare cu calcare a uzinelor metalurgice, factorii economici care derivă din caracteristicile fizice vor trebui avuți în vedere în viitor — pe baza unor experiențe la scară industrială — alături de cei legați de caracteristicile chimice, costul extracției și al transportului.

Aprecierea calității calcarelor ca pînă acum, numai după analiza chimică apare cu totul insuficientă din punct de vedere economic.

Primită la redacție la data de 7 septembrie 1959.

Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

Laboratorul de materii prime al Institutului politehnic, București

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ИЗВЕСТНЯКОВ В СВЯЗИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе уточняются физические характеристики известняков и указывается влияние этих характеристик на их поведение в черной металлургии.

Исследовались известняки, представляющие интерес для Хунедоарского комбината; известняк из Сэндулешть (Турда), Киминдия Банпоток, Колцань и из Валя Доманулуй, а для сравнительного изучения исследовались травертины Кэрпиниша и Борсека, плотные пресноводные известняки Банпотока и мраморы Рукшицы и Алуна.

Изучался их химический состав, микроскопическая структура, расширение, поведение при дифференциальном термическом анализе, объемный вес и реактивность в отношении руд.

С микроскопической точки зрения известняки разделяются на три категории (группы): I — неметаморфозированные осадочные (травертины Кэрпиниша и Борсека, известняк Банпотока и Сэндулешть), 2 — слабометаморфозированные осадочные (известняк из Колцань, Киминдия — Банпоток и Валя Доманулуй), 3 — сильно метаморфозированные (мраморы Рушкицы и Алуна).

На вкладке I приведены фотографии тонких сечений известняков. Из химического анализа исследованных материалов видно, что они соответствуют румынскому стандарту на известняки для черной металлургии.

Из дилатометрического анализа известняков вытекает, что изменение их объема во время нагрева до 1 000°С весьма различно и зависит от структуры и содержания кремния и магния. Объем известняка может возрастать во время подогрева на 0,3—3,6%. Максимальный объем достигается в интервале 750—900°С. Это является одним из объяснений принятого профиля доменной печи — уширения нижней части ее.

Результаты дилатометрических анализов приведены на вкладке II, а термические диаграммы дифференциалов на вкладке III. Для более наглядного объяснения в работе дается интерпретация термодифференциальной диаграммы мрамора из Рушкицы путем сравнения с кривой расширения этого же мрамора (вкладка IУ, рис. 1 и 2). Это объясняет динамику термической диссоциации кальцита на воздухе при атмосферном давлении. Эта же схема диссоциации, с соответствующими изменениями температур, действительна, по-видимому, для всех карбонатов, имеющих структуру кальцита.

Для выяснения соотношения между физическими характеристиками известняков, их химическим составом и реактивностью в процессе шлакообразования проведен ряд опытов, посредством которых определяется коррозия исследованных известняков относительно смеси криворожской руды и металлургического кокса, взятых в равных количествах. Установлено, что при температуре 1 350° все известняки, за исключением рушицкого мрамора, подверглись коррозии (вкладка V).

Наибольшую коррозию, соответственно реактивность показали неметаморфозированные осадочные известняки. Пористость известняков повышает реактивность, в то время как увеличение размера кристаллов значительно ее понижает. Увеличение содержания MgO вызывает быстрое падение реактивности (например известняки Колцань и Валя Доманулуй).

Определения объемного веса дают одновременно и картину изменения общей пористости.

Довольно разнообразный объемный вес известняков может оказать чувствительное влияние на к.п.д. доменной печи. Реактивность известняков, при одинаковом тепловом режиме печи, оказывает влияние на скорость опускания шихты в доменной печи и, следовательно, на ее к.п.д.

Отсюда вытекает, что для загрузки доменных печей целесообразно использовать известняки, обладающие наибольшей способностью к реакции и наибольшим объемным весом, соответственно плотные, осадочные, мелкокристаллические известняки, не содержащие MgO. Это позволит добиться минимального расхода кокса для определенного теплового режима печи.

Таким образом, для Хунедоарского комбината из всех исследованных известняков наиболее подходящим, с точки зрения качества, оказывается известняк из Сэнделешть-Турда. Близким ему по качеству является и известняк из Киминдия-Банпоток.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Вкладка I

Тонкие сечения известняка. Поляризованный свет. × 120.

Рис. 1. — Травертин из Кэрпиниша. Относительно крупные несрощенные кристаллы кальцита серого цвета различных оттенков. Черный цвет — пустоты.

Рис. 2. — Известняк из Сэндулешть. Массы очень мелких кристаллов кальцита с диаклазами и узелками более крупных кристаллов кальцита. В узелках наблюдаются пустоты (закрашенные в черный цвет).

Рис. 3. — Известняк из Колцань. Кристаллы кальцита различных размеров, встречаются двойники, отсутствуют пустоты.

Рис. 4. — Мрамор из Рушкицы. Полисинтетические двойники и очень крупные кристаллы кальцита. На фотографии кристаллы поместились лишь частично.

Рис. 5. — Мрамор из Алуна. Кристаллы и двойники кальцита.

Вкладка II

Расширение палочек известняка длиной 1,25 см. Нагрев до 1 000° с последующим охлаждением.

Рис. 1. ———— Мрамор из Рушкицы.
– , – , – Известняк А из Киминдии — Банпоток.
– – – – Известняк В из Киминдии — Банпоток.
. . . . Мрамор из Алуна.
Рис. 2. ———— Известняк А из Валя Доманулуй.
– . – . – Известняк В из Валя Доманулуй.
Рис. 3. ———— Известняк из Банпотока.
– – – – Известняк из Сэндулешть.
– . – . – Травертин из Кэрпиниша.
. . . . Травертин из Борсека.
Рис. 4. ———— Известняк А из Колцань.
. . . . Известняк В из Колцань.
– – – – Известняк С из Колцань.

Вкладка III

Термограмма дифференциальной записи исследованных известняков.

Рис. 1. — Мрамор из Рушкицы; Рис. 2. — Мрамор из Алуна; Рис. 3. — Известняк А из Киминдии — Банпоток; Рис. 4. — Известняк А из Валя Доманулуй; Рис. 5. — Известняк А из Колцань; Рис. 6. — Известняк из Сэндулешть Турда; Рис. 7. — Известняк из Банпотока. Рис. 8. — Травертин из Борсека; Рис. 9. —Травертин из Кэрпиниша.

Вкладка IV

Сравнение между кривой расширения мрамора из Рушкицы и термической дифференциальной диаграммой.

Рис. 1. — Расширение рушкицкого мрамора. Буквами отмечены точки изменения коэффициента расширения.

Рис. 2. — Термическая дифференциальная диаграмма рушицкого мрамора. Буквами отмечены термические изменения, соответствующие изменениям, видимым на кривой расширения.

Вкладка V

Испытания на коррозию (реактивность). При температуре 1 350°С.

Рис. 1. — Травертин из Борсека; Рис. 2. — Травертин из Кэрпиниша-Дева; Рис. 3. — Известняк из Сэндулешть; Рис. 4. — Известняк из Банпотока; Рис. 5. — Известняк А из Киминдии — Банпоток; Рис. 6. — Известняк А из Колцань; Рис. 7 Известняк А из Валя Доманулуй; Рис. 8. — Мрамор из Алуна; Рис. 9. — Мрамор из Рушкицы.

DE CERTAINES PROPRIÉTÉS DES CALCAIRES ET DE LEUR UTILISATION EN SIDÉRURGIE

RÉSUMÉ

Les auteurs se sont proposé de préciser dans cette étude les caractéristiques physiques des calcaires et leur influence sur le comportement des calcaires en sidérurgie.

Ils ont examiné des calcaires présentant de l'intérêt pour le combinat sidérurgique de Hunedoara tels les calcaires de Sănduleşti (Turda), de Chimindia-Banpotoc, de Colţani et de Valea Domanului. En vue d'une étude comparative, ils ont également étudié des travertins (Cărpiniş et Borsec), des calcaires compacts d'eau douce (Banpotoc) et des marbres (Ruşchiţa et Alun).

L'étude a porté sur la composition chimique, la structure microscopique, la dilatation, la manifestation dans l'analyse thermique différentielle, le poids volumétrique et la réactivité de ces calcaires, par rapport aux minerais.

Au point de vue microscopique, les calcaires ont été groupés en 3 catégories : 1. calcaires sédimentaires non métamorphisés (travertins de Cărpiniş et Borsec, calcaire de Banpotoc, calcaire de Sănduleşti) ; 2. calcaires sédimentaires peu métamorphisés (calcaire de Colţani, de Chimindia-Banpotoc et de Valea Domanului) ; 3. calcaires fortement métamorphisés (marbres de Ruşchiţa et d'Alun).

La planche I donne les photographies des sections minces dans les calcaires. Il ressort de l'analyse chimique des matériaux étudiés qu'ils satisfont aux prescriptions de la norme roumaine (STAS) concernant les calcaires utilisables en sidérurgie.

L'examen dilatométrique montre que durant le chauffage jusqu'à 1000°C, le volume des calcaires varie beaucoup, en fonction de leur structure et de leur teneur en silice et magnésie. Pendant le chauffage, le volume peut croître de 0,3 à 3,6%. La température correspondant au volume maximum est comprise entre 750 et 900°C. C'est ce qui constitue une des justifications du profil du haut fourneau, c'est-à-dire son élargissement vers la base.

Les analyses dilatométriques sont indiquées sur la planche II et les diagrammes thermiques différentiels sur la planche III. Dans cette étude, les auteurs ont interprété, comme exemple, le diagramme thermique différentiel du marbre de Ruşchiţa, en comparaison avec la courbe de dilatation du même marbre (Pl. IV, fig. 1 et 2). Ceci explique la dynamique de la dissociation thermique de la calcite dans l'air à la pression atmosphérique. Le même schéma de dissociation est probablement valable, avec les modifications respectives des températures, pour tous les carbonates ayant la structure de la calcite.

Afin de clarifier la corrélation entre les caractéristiques physiques des calcaires, leur composition chimique et leur réactivité dans le processus de la formation du laitier, plusieurs expériences ont été effectuées pour déterminer la corrosion des calcaires étudiés par rapport à un mélange, en parties égales, de minerai de Krivoi-Rog et de coke métallurgique. Il a été constaté qu'à la température de 1350°C, les calcaires, à l'exception du marbre de Ruşchiţa, ont été corrodés (planche V).

Ce sont les calcaires sédimentaires non métamorphisés qui présentent la corrosion, respectivement la réactivité la plus grande. La porosité des calcaires augmente leur réactivité, tandis que l'accroissement des cristaux la diminue de beaucoup. L'augmentation de la teneur en MgO détermine la diminution rapide de la réactivité (Exemple les calcaires de Colţani et de Valea Domanului).

Les déterminations des poids volumétriques offrent, en outre, l'image de la variation de la porosité totale.

Le poids volumétrique assez variable des calcaires peut influencer sensiblement le rendement du haut fourneau. La réactivité des calcaires influence, au même régime thermique, la vitesse de descente de la charge dans le fourneau et, partant, le rendement.

Il s'ensuit qu'il est à recommander d'utiliser, pour l'alimentation des hauts fourneaux, des calcaires ayant une réactivité et un poids volumétrique aussi grands que possible, c'est-à-dire des calcaires sédimentaires, compacts, à cristaux fins, sans MgO, permettant d'obtenir une consommation minimum de coke dans un régime thermique donné.

Le calcaire le plus indiqué, au point de vue qualitatif, pour le combinat sidérurgique de Hunedoara, s'est avéré être celui de Săndulești-Turda, suivi par celui de Chimindia-Banpotoc.

EXPLICATION DES FIGURES

Planche I

Sections minces dans les calcaires. Lumière polarisée ; 120 ×.

Fig. 1. — Travertin de Cărpiniș. Cristaux de calcite relativement grands, non maclés, en diverses nuances de gris. Noir foncé, vides.

Fig. 2. — Calcaire de Săndulești. Masse de cristaux très fins de calcite à diaclases et nodules à cristaux de calcite plus grands. Dans les nodules on observe des vides (noir).

Fig. 3. — Calcaire de Colţani. Cristaux de calcite de différentes dimensions, dont quelques-uns maclés, sans vides.

Fig. 4. — Marbre de Ruşchiţa. Macles polysynthétiques et cristaux de calcite très grands ; la photographie ne peut contenir que des fragments de cristaux.

Fig. 5. — Marbre d'Alun. Cristaux et macles de calcite.

Planche II

Dilatation de baguettes de calcaire de 1,25 cm de longueur, jusqu'à 1000°C, refroidissement y compris.

Fig. 1. ———— Marbre de Ruşchiţa.
— , — , — Calcaire *A* de Chimindia-Banpotoc.
— — — — Calcaire *B* de Chimindia-Banpotoc.
. . . . Marbre d'Alun.
Fig. 2. ———— Calcaire *A* de Valea Domanului.
— . — . — Calcaire *B* de Valea Domanului.
Fig. 3. ———— Calcaire de Banpotoc.
— — — — Calcaire de Săndulești.
— . — . — Travertin de Cărpiniş.
. . . . Travertin de Borsec.
Fig. 4. ———— Calcaire *A* de Colţani.
. . . . Calcaire *B* de Colţani.
— — — — Calcaire *C* de Colţani.

Planche III

Diagrammes thermiques différentiels des calcaires étudiés.
Fig. 1. — Marbre de Ruşchiţa.
Fig. 2. — Marbre d'Alun.
Fig. 3. — Calcaire *A* de Chimindia-Banpotoc.
Fig. 4. — Calcaire *A* de Valea Domanului.
Fig. 5. — Calcaire *A* de Colţani.
Fig. 6. — Calcaire de Săndulești — Turda.
Fig. 7. — Calcaire de Banpotoc.
Fig. 8. — Travertin de Borsec.
Fig. 9. — Travertin de Cărpiniş.

Planche IV

Comparaison entre la courbe de dilatation du marbre de Ruşchiţa et le diagramme thermique différentiel.

Fig. 1. — Dilatation du marbre de Ruşchiţa. Les lettres marquent les points où le coefficient de dilatation change.
Fig. 2. — Diagramme thermique différentiel du marbre de Ruşchiţa. Les lettres marquent les changements thermiques correspondant à ceux visibles sur la courbe de dilatation

Planche V

Echantillons de corrosion (réactivité) à la température de 1350°C.
Fig. 1. — Travertin de Borsec.
Fig. 2. — Travertin de Cărpiniş—Deva.
Fig. 3. — Calcaire de Săndulești.
Fig. 4. — Calcaire de Banpotoc.
Fig. 5. — Calcaire *A* de Chimindia — Banpotoc.
Fig. 6. — Calcaire *A* de Colţani.
Fig. 7. — Calcaire *A* de Valea Domanului.
Fig. 8. — Marbre d'Alun.
Fig. 9. — Marbre de Ruşchiţa.

BIBLIOGRAFIE

1. Байков А. А., Тумарев А. С., Изв. АН СССР, ОТН, *4*, 565 (1937).
2. Bray J. L., *Ferrous Production Metallurgy*, John Wiley & Sons, New York, *64* (1942).
3. Ledebur A., *Manuel théorique et pratique de la Métallurgie du fer.* Librairie Polytechnique Baudry et Cie., Paris, 1895, p. 234.
4. Павлов М. А. *Металлургия чугуна.* Металлургиздат. Москва, 1949. 46.
5. — STAS 3962—53, Ed. Comisiunii de Standardizare, Bucureşti (1953).

WILLIAM G. PFANN, *Zone Melting* (Metoda zonei topite). Ed. John Wiley and Sons, Inc. — New York, 1958, 236 pag.

Metoda zonei topite — numită și *topirea zonară* — stă la baza unei întregi serii de tehnici de lucru, care au drept scop schimbarea repartiției impurităților solubile în materialele cristaline în general, și în special în cele metalice.

Întrebuințată pentru prima dată pentru purificarea germaniului, destinat confecționării transistoarelor, metoda zonei topite a fost aplicată mai tîrziu la purificarea unei serii de alte substanțe, printre care siliciul pentru semiconductoare, aluminiul, fierul și diverși compuși organici.

Cartea a fost scrisă în special pentru a expune, atît teoria completă, cît și tehnica de lucru bazată pe deplasarea zonei topite. Ea cuprinde discuții și referiri la toate lucrările mai importante, publicate pînă la data apariției ei.

Volumul începe prin a trata chestiunea coeficientului de repartiție, care este elementul de bază, în toate tehnicile topirii zonare și în special în cazul trecerilor multiple și al metodelor de purificare foarte înaintată. Urmează apoi o expunere foarte completă asupra procedeelor practice de lucru, care cuprinde îndrumări amănunțite asupra modului de a construi o instalație de topire zonară ; iar apoi o trecere în revistă a datelor experimentale, obținute pentru toate substanțele asupra cărora s-a experimentat pînă în prezent.

Partea a doua a volumului cuprinde o serie de capitole privitoare la rafinarea continuă, la producerea cristalelor unice, la metodele prin care se poate dirija distribuția impurităților și, în sfîrșit la topirea cu gradient de temperatură.

În anexă, este dată o serie, destul de completă și destul de valoroasă, de curbe teoretice de topire zonară, curbe care arată modul de concentrare a impurităților în masa unui lingou, în funcție de numărul de treceri.

Condițiile grafice sînt foarte bune ceea ce contribuie la plăcerea de a o citi.

Tr. N.

ANDRÉ SOURDILLON, *Traitement thermique des aciers de construction* (Tratamentul termic al oțelurilor de construcție). Editions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 361 pag., 257 fig.

Lucrarea — în a doua ediție — constituie un manual care tratează la un nivel înalt, problemele fundamentale ale tratamentului termic, referindu-se, în partea sa aplicativă, la tratamentul termic al oțelurilor de construcție.

Împărțită în 18 capitole, lucrarea tratează în partea întîi — capitolele I — XV — fundamentele științifice ale tratamentelor termice, iar în partea a doua — capitolele XVI, XVII și

XVIII — prezintă indicații cu privire la modul de executare a tratamentelor termice și a controlului pieselor tratate termic.

Primele capitole sînt consacrate introducerii în teoria metalelor și reprezentării schemelor mecanismului general al tratamentelor termice.

În capitolele IV și V se analizează modurile de descompunere a austenitei la răcirea continuă și la mențineri izoterme și în legătură cu acestea, problema transformărilor intermediare, problema transformării martensitice, precum și relațiile stabilite între transformările izoterme și transformările la răcire continuă.

Considerațiunile teoretice cu privire la călibilitatea oțelurilor, granulația austenitică și fenomenele ce însoțesc procesele de revenire și recoacere a oțelurilor sînt expuse în mod amplu în capitolele VI—VII—VIII—IX și XII.

Schemele de tratamente termice, necesare pentru obținerea grupelor de caracteristici mecanice dorite, sînt indicate în capitolul X pentru oțelurile de construcție ordinare, și în capitolul XIII pentru oțeluri speciale. Totodată, în capitolul X, se face o comparație între caracteristicile mecanice obținute în urma tratamentului termic clasic și tratamentul etajat.

Tratamentele termochimice și tratamentele termice de suprafață sînt tratate în cadrul capitolelor XIV și XV.

În partea a doua a lucrării, autorul se ocupă de aspectele concrete ale executării tratamentelor termice, acordînd o atenție deosebită mediilor de încălzire și băilor de săruri topite.

În ultimul capitol este abordată problema controlului pieselor tratate termic, insistîndu-se îndeosebi asupra diferitelor metode pentru detectarea defectelor.

Materialul prezentat în cadrul lucrării este redat într-un stil foarte clar, iar problemele fiind tratate metodic fac ca înțelegerea lor să nu prezinte dificultăți.

Ca lipsuri importante, semnalăm absența totală a micrografiilor (probabil din cauza condițiilor tehnice de realizare a lucrării), expunerea într-o măsură prea mică a tratamentelor termochimice și omiterea tratamentelor termice în băi de electroliți.

De asemenea, cercetările oamenilor de știință sovietici au fost indicate într-o măsură insuficientă; de exemplu, considerarea rezultatelor obținute de Steinberg în domeniul transformărilor de faze; Kurdiumov, Sadovski și Arharov în problema fragilității de revenire, Gaev, Danilov și Sadovski în probe mamărimii grăuntelui astenitic, și alții, ar fi condus la o prezentare mai completă a problemlor respective.

Cu toate acestea, considerată în ansamblul ei, lucrarea este valoroasă. Subliniem ca un merit deosebit al lucrării, faptul că pentru redactarea ei autorul a cercetat și prelucrat un material bibliografic extrem de bogat și a evitat pe cît posibil recomandarea unor rețete, în favoarea tratării problemelor în principiu, trecînd apoi de la general la particularizări. Datele practice, foarte vloroase, sînt redate într-un număr mare de tabele (44).

Lucrarea este utilă tuturor cercetătorilor, pentru organizarea lucrărilor de cercetare experimentală și pentru vastul material bibliografic, precum și inginerilor si studenților din domeniul metalurgiei și a specialităților înrudite.

N. Drăgan

* * АКАДЕМИЯ НАУК СССР, *Полупроводники в науке и технике* (Academia de Științe U.R.S.S., Semiconductorii în știință și tehnică). Ed. Academiei de Științe U.R.S.S., Москва-Ленинград, vol. I, 1957, 472 pag., vol. II, 1958, 660 pag.

Semiconductorii constituie un capitol nou al științei și tehnicii moderne, care a cunoscut o mare dezvoltare în ultimii ani. Totuși, pînă în prezent, nu există încă în literatura mondială, tratate generale care să sintetizeze toate aspectele legate de studiul și aplicațiile

semiconductorilor. De aceea, Academia de Ştiinţe U.R.S.S. a luat iniţiativa de a alcătui această monografie la înalt nivel ştiinţific, deosebit de utilă atît pentru specialişti, cît şi pentru informarea cercurilor largi de cercetători, ingineri şi tehnicieni care se interesează de progresele tehnicii moderne.

Lucrarea de mare anvergură, din care au apărut pînă în prezent primele două volume, este alcătuită în special cu contribuţia Institutului de Semiconductori din Leningrad, unul dintre cele mai renumite centre de studiul semiconductor lor pe plan mondial. Responsabilitatea redactării aparţine acad. A. F. Joffe, savant cu renume mondial, directorul acestui Institut. Colaborează o pleiadă de renumiţi specialişti sovietici în domeniul semiconductor lor ca de exemplu : S. S. Salît, L. S. Stilbans., B. I. Boltacs, V. P. Juze şi alţii. În volumul II sînt incluse două capitole redactate de specialiştii germani : G. Busch şi U. Winckler şi de specialiştii americani : V. A. Johnson şi C. Lark-Gorovitz.

Tomul I, editat în 1957, cuprinde două părţi.

În partea I intitulată *Bazele teoriei semiconductorilor* sînt sintetizate cele mai noi cunoştinţe acumulate de ştiinţa contemporană, cu privire la fenomenele complexe care au loc în structura electronică şi cristalină a semiconductorilor. Astfel, S. S. Salît semnează capitolul despre *Conductibilitatea electrică a semiconductorilor* în care sînt expuse fundamentele ştiinţifice ale conductibilităţii electronice a corpurilor solide, concentraţia şi mobilitatea purtătorilor de sarcini conductibilitatea electronică şi lacunară, intrinsecă şi extrinsecă a materialelor semiconductoare.

În continuare, se analizează influenţele temperaturii, impurităţilor, iluminării, cîmpurilor electromagnetice, radiaţiilor, deformării încheindu-se cu o privire generală asupra conductibilităţii electrice a corpurilor solide policristaline, amorfe şi lichide.

L. S. Stilbans se remarcă printr-un ciclu de patru capitole consecutive despre *Conductibilitatea termică a semiconductorilor*, *Statistica electronilor în semiconductori*, *Fenomene termoelectrice*, şi *Fenomene galvanomagnetice*. Cu un larg discernămînt sînt trecute în revistă atît consecinţele teoretice cît şi metodica determinărilor experimentale referitoare la problemele tratate.

În capitolul 6 referitor la *Fenomene de contacte*, G. E. Picus, analizează fundamentele ştiinţifice ale contactelor metal-semiconductor, fenomenele de redresare proprii acestor contacte, generarea şi recombinarea purtărilor de sarcini, cît şi tranziţiile *p-n* şi teoria tranzistoarelor *p-n-p* şi *n-p-n*.

Difuziunea în semiconductori este tratată de B. I. Boltacs, plecînd de la teoria mecanismului auto- şi heterodifuziei, în corpurile solide şi în special în metale. Concluziile teoretice sînt aplicate concret în cazul difuziunii impurităţilor în semimetalele : germaniu, siliciu, sulf, seleniu telur şi în compuşii intermetalici semiconductori InSb, SbZn, PbTe, PbSe etc.

În partea a II-a intitulată, *Dispozitive cu semiconductori* sînt dezbătute principalele probleme în legătură cu aplicarea semiconductorilor în construcţia diferitelor aparate electronice.

I. T. Seftel în capitolul *Rezistenţe semiconductoare termosensibile* expune bazele tehnologiei de fabricare a termorezistenţelor şi rolul lor în tehnica modernă pentru realizarea de scheme şi montaje de măsurare, control şi reglare a temperaturii. Se descriu principalele tipuri de termorezistenţe fabricate în U.R.S.S. şi aplicaţiile lor pentru termometre cu rezistenţă, termocompensatori, stabilizatoare de tensiune, control termic, măsurători de putere etc.

D. N. Mirlin tratează pe larg despre *Bolometre cu semiconductori* ca dispozitive foarte sensibile de măsurare a intensităţii de radiaţie pe un diapazon larg de spectre în domeniu infraroşu, vizibil şi ultraviolet. Se descriu principalele caracteristici şi schemele de montaj ale bolometrelor de fabricaţie sovietică.

Teoria, tehnologia de fabricare şi aplicaţiile *Rezistenţelor semiconductoare neliniare* (Varistori) este expusă cu multă competenţă de V. V. P a s î n k o v, în capitolul 10.

Un capitol deosebit de important al aplicării semiconductorilor îl formează *Fotorezistenţele*, tratate în lucrare de M. S. S o m i n s k i. Se descriu fenomenele fizice, construcţia fotorezistenţelor şi caracteristicile lor, precum şi principalele tipuri de fotorezistenţe pe bază de seleniu, sulfură de taliu, sulfură de plumb, sulfură de bismut şi sulfură de cadmiu.

Atît pentru electrotehnicieni cît şi pentru metalurgişti sînt deosebit de utile datele despre *Aplicaţiile tehnice ale efectului Hall* semnat de V. P. J u z e.

Este vorba despre semiconductorii cu o mare mobilitate a electronilor dintre care fac parte compuşii intermetalici semiconductori ca de exemplu : HgSe, HgTe şi soluţiile lor solide, compuşii arsenului şi stibiului cu indiul sau galiul. Sînt arătate principalele scheme de măsurare a cîmpurilor magnetice continue sau alternative, a intensităţii curentului şi puterii în diferite circuite.

Primul volum se încheie cu lucrarea lui I. H. G h e l l e r şi S. S. M e s k i n despre *Redresoare cu semiconductori*, în care se expun caracteristicile şi principalele date constructive ale acestor redresoare. Parametrii principali ai redresoarelor de construcţie sovietică sînt cataloga ţi în tabelele deosebit de utile pentru specialişti, anexate la sfîrşitul volumului.

Tomul II editat în anul 1958, aduce un material cu mult mai vast, extins pe 660 pagini. În primele şase capitole se continuă preocupările în legătură cu *Dispozitivele cu semiconductori*, începute în primul volum.

Astfel, L. S. B e r m a n, tratează pe larg despre : *Diode şi triode cu semiconductori*. Se descrie teoria proceselor electronice care au loc la tranziţiile *p-n* şi caracteristicile de lucru ale diodelor în înaltă frecvenţă. Principiile de funcţionare ale triodelor cu semiconductori sînt analizate în analogie cu tuburile electronice scc' îndu-se în evidenţă particularităţile şi avantajele primelor dispozitive. În directă legătură cu aceste probleme este şi capitolul următor *Triode în cascadă* semnat de I. V. I l i s a v s c h i, în care este vorba despre efectul cîmpurilor electrice puternice asupra cristalelor semiconductoare, care provoacă abateri de la legea lui Ohm. Rezultă triode cu un coeficient de amplificare supraunitar, foarte valoroase pentru automatizarea proceselor de producţie industrială.

V. C. S u b a s i e v şi M. S. S o m i n s k i tratează despre *Fotoelementele cu semiconductori*, capitol dezvoltat pe aproape o sută de pagini. Sub acţiunea luminii în semiconductori iau naştere o serie de procese complicate care pot fi interpretate în mod just numai cunoscîndu-se structura electronică şi cristalină şi interacţiunea cu factorii radiaţiilor de diferite lungimi de undă. Se descriu principalele tipuri de fotoelemente şi în special bateriile solare, pentru valorificarea directă a energiei solare în energie electrică, pe bază de siliciu, sau compuşi intermetalici semiconductori : GaAs, InP, AlSb, CdTe.

Frigiderele termoelectrice constituie un alt domeniu de aplicare a semiconductorilor. E. A. K o l e n k o v şi L. S. S t i l b a n s descriu pe larg cuceririle ştiinţei şi tehnicii sovietice în acest domeniu, subliniind contribuţia adusă de metalurgia semiconductorilor pentru creare de noi aliaje pe bază de compuşi intermetalici cu proprietăţi optime : soluţii solide Bi_2Te_3—$-Bi_2Se_3$ etc. Sînt arătate principalele modele de frigidere casnice cu semiconductori fabricate în U.R.S.S. precum şi construcţii de microtermostate şi ultratermostate, higrometre şi alte aparate industriale, bazate pe acelaşi principiu.

Ca alte aplicaţii interesante ale semiconductorilor se remarcă *Aplicarea semiconductorilor în tenzometrie*, capitol semnat de A. N. A r s e n i e v a - G h e i l şi *Aparate cu semiconductori în ştiinţa şi practica agronomică*, semnat de A. F. C i u d n o v s k i, în care sînt citate alte zeci şi zeci de posibilităţi concrete de folosire a semiconductorilor în cele mai variate domenii ale tehnicii moderne.

Partea a III-a a monografiei se intitulează *Materiale semiconductoare.* Departe de a epuiza acest domeniu extrem de vast, care probabil va furniza subiecte şi pentru viitoarele volume ale monografiei, în primele două capitole sînt tratate numai două clase noi de materiale semiconductoare : *Semiconductorii feromagnetici* şi *Segnettoelectrici* iar în celelalte capitole se reia descrierea unor procese electronice care au loc în semiconductori.

Astfel G. A. Smolenski şi A. G. Gurevici, tratînd despre *Semiconductori feromagnetici* expun principalele caracteristici magnetice ale feriţilor în funcţie de structură şi compoziţie. Este vorba despre fenomenele magnetice, structura de domenii şi diferitele aplicaţii ale feriţilor de nichel şi zinc, de litiu şi zinc, de mangan şi zinc, cît şi feriţilor de bariu, cobalt etc., domeniu în care metaloceramica aduce un însemnat aport.

Despre materialele *segnettoelectrice,* tratează G. A. Smolenschi şi V. A. Isupov. Această clasă de materiale semiconductoare, dintre care fac parte titanaţii, niobaţii şi tantalaţii diferitelor metale, are un rol deosebit în cibernetică.

În cadrul ultimelor capitole se reiau problemele teoretice fundamentale asupra semiconductorilor ca de exemplu *Recombinaţia în semiconductori* (S. M. Rivchin) sau *Fluctuaţiile electrice în semiconductori* (D. N. Mirlin). Acest volum se încheie cu două capitole scrise de specialişti străini care au fost solicitaţi în acest sens G. Busch şi U. Winckler despre *Determinarea caracteristicilor fundamentale ale semiconductorilor prin metode electrice optice şi magnetice* şi V. A. Johnson şi C. Lark-Gorovitz despre *Semiconductorii la temperaturi joase.*

Prin acest material foarte vast şi documentat, tratat la nivelul celor mai înalte exigenţe ale ştiinţei şi tehnicii contemporane, monografia recenzată se impune ca o lucrare unică de acest gen în lume. Ea oglindeşte nivelul superior al ştiinţei sovietice în domeniul semiconductorilor ca şi în multe alte domenii şi pledează pentru avantajele muncii ştiinţifice în colectiv. Asimilarea cel puţin parţială a acestui bogat material documentar, în cea mai mare parte original, poate constitui un fundament trainic al tuturor specialiştilor în domeniul semiconductorilor. În Republica Populară Romînă, unde conform recentelor hotărîri ale Partidului şi Guvernului urmează a se trece la studiul şi aplicarea largă a semiconductorilor pentru automatizarea proceselor de producţie, recomandăm ca această voluminoasă monografie, să fie tradusă şi difuzată, cel puţin parţial şi într-un timp util. Şi aceasta constituie un sprijin efectiv pe care ni-l dă ştiinţa şi tehnica sovietică.

Marius Protopopescu

EUGENIO HUGONY, *Metallurgia* (Metalurgia). U. Mursia et C., Edizioni A.P.E., Milano 1959, 344 pag.

Apărută recent, cartea tratează despre metalurgia metalelor neferoase şi cuprinde două părţi : o parte generală şi o parte specială.

Partea I este împărţită în cinci capitole : generalităţi asupra istoriei produselor metalice şi proprietăţilor metalelor ; materiale refractare ; combustibili ; prepararea minereurilor ; metalurgie generală. Capitolul V, *Metalurgie generală* tratează despre fundamentele metalurgiei generalităţi asupra proceselor de prelucrare a minereurilor, de extragere şi rafinare a metalelor.

Partea a II-a conţine douăsprezece capitole în care se tratează metalurgia următoarelor metale : cupru, nichel, cobalt, plumb, stibiu, bismut, arsen ; staniu ; mercur ; zinc, cadmiu ; aluminiu, magneziu, beriliu ; titan, zirconiu, hafniu ; metale preţioase (argint, aur, platină

și metalele din grupa sa); metale speciale (grupa crom, mangan, molibden, niobiu, tantal, reniu, tungsten, vanadiu pe de o parte și grupa bor, galiu, germaniu, indiu, seleniu, siliciu, taliu, telur pe de altă parte); metale alcaline și alcaline teroase (bariu, calciu, cesiu, litiu, potasiu, rubidiu, sodiu, stronțiu); metale radioactive (uraniu și radiu, toriu); metale din pămînturile rare.

Lucrarea se încheie cu o bogată bibliografie (235 citate) împărțită pe capitole, care folosește cititorului pentru aprofundarea problemelor ce-l interesează mai mult.

Trebuie relevată grija în prelucrarea materialului de specialitate și modul cum este dezvoltată lucrarea proporțional cu importanța problemelor, nelipsind exemplificările ca diagrame, tabele și în special ilustrațiile instalațiilor industriale italiene, care contribuie la documentare în legătură cu situația industriei metalurgice italiene.

Lucrarea deși nu aprofundează problemele conține elementele de bază ale metalurgiei metalelor neferoase, utile atît tehnicienilor, cît și studenților din Institutele de învățămînt superior.

A. Protopopescu

Г. В. САМСОНОВ, *Силициды и их использование в технике* (Siliciurile și folosirea lor în tehnică). Ed. Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainiene, Kiev, 1959, 204 pag.

Aliajele siliciului cu metalele și în special compușii definiți metal-siliciu (silicide) au devenit materiale deosebit de utile pentru tehnica modernă, datorită caracteristicilor lor de refractaritate, rezistență la șoc termic, duritate mare și proprietăți electrice și magnetice speciale.

Autorul, prof. dr. G. V. Samsonov, binecunoscut prin lucrări remarcabile în domeniul metalurgiei pulberilor, sintetizează în această carte, cele mai recente date experimentale și teoretice cu privire la aliajele siliciului, în special pe baza contribuției originale aduse de Institutul de metaloceramică și aliaje speciale al Academiei de Științe din Kiev.

Lucrarea cuprinde unsprezece capitole, ilustrate prin numeroase tabele și diagrame concludente, însoțite de 479 referințe bibliografice.

În primele capitole se examinează structura electronică și cristalină, caracteristicile termodinamice (căldura de formare, energia de activare a difuziei) și principalele proprietăți fizico-chimice (rezistivitate electrică, forțe termoelectrice, termoemisie, proprietăți magnetice, stabilitate la oxidare și coroziune, duritate etc.) ale silicidelor. Se descriu principalele metode de preparare a acestor compuși intermetalici prin topire sau sinterizare, reducerea directă a oxizilor, cu siliciu, carbură de siliciu, aluminotermic, reducere în fază gazoasă, electroliza sărurilor topite.

În capitolele III, IV și V se analizează toate sistemele de aliaje binare ale siliciului cu metalele, insistîndu-se asupra diagramei de echilibru și a caracteristicilor fizice, chimice și mecanice ale fazelor intermediare (silicide). Lucrarea este excepțional de documentată, în special în privința silicidelor metalelor de tranziție, ale metalelor rare, lantanidelor și actinidelor. Multe date sînt inedite și unii compuși ai siliciului cu europiu, samariu, yttriu au fost descoperiți chiar de autor. Cu deosebit interes sînt examinate silicidele de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, niobiu, crom, molibden, mangan asupra cărora s-au efectuat studii amănunțite în vederea aplicării în practică în domenii speciale.

Capitolele VI, VII și VIII tratează în special, despre combinațiile siliciului cu borul, carbonul și azotul. Se subliniază procedeele de obținere și caracteristicile lor semiconductoare, care permit nenumărate aplicații tehnice ca termo- și fotorezistențe.

Capitolul IX este consacrat aliajelor ternare şi complexe pe bază de siliciu, privindu-se în special posibilităţile de obţinere ale materialelor metaloceramice, cu înaltă refractaritate.

În ultimele capitole se dau unele date chimico-analitice şi perspectivele de aplicare în cele mai variate domenii ale tehnicii moderne.

Problemele sînt examinate la un înalt nivel ştiinţific, dar prin felul de tratare ele devin accesibile chiar nespecialiştilor, pe care îi interesează numai unele aspecte particulare. Prin datele inedite pe care le conţine şi prin justa sintetizare a materialului documentar, lucrarea este deosebit de utilă pentru cercetătorii ştiinţifici şi inginerii metalurgişti.

Metalurgia fizică modernă se îmbogăţeşte astfel cu o remarcabilă monografie asupra unui nou domeniu de materiale intermetalice, încă puţin cercetat pînă în prezent, dar cu deosebit de importante consecinţe pentru tehnica prezentului şi viitorului.

Marius Protopopescu

В. Ф. ЗУБАРЕВ, *Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали* (Bazele teoretice ale grafitizării fontei şi oţelului). Машгиз, Москва, 1957

După cum se ştie, ultimii zece ani se caracterizează prin succese importante în domeniul cunoaşterii bazelor teoretice ale grafitizării şi a creării de noi procedee tehnologice, în vederea accelerării procesului de grafitizare a fontelor în timpul tratamentului termic.

Totuşi, şi în prezent, lipseşte o părere comună, unanim recunoscută în privinţa teoriei grafitizării. Controversa pe marginea unor ipoteze, privitoare la unele probleme separate, cît şi problema ştiinţifică a grafitizării, luată în ansamblul ei este legată în primul rînd de complexitatea însăşi a procesului de grafitizare.

Este desigur procesul cel mai puţin cunoscut, deşi mult studiat, din toate celelalte procese întîlnite la aliajele fier-carbon.

O serie de probleme ale teoriei grafitizării, pe baza multor experienţe şi cercetări teoretice, cum şi în urma unui schimb larg de păreri, a fost în mare parte elucidată. În categoria acestora intră : natura soluţiei solide şi a cementitei, existenţa a două diagrame fier-carbon (stabilă şi metastabilă), legătura capacităţii grafitizante a elementelor cu natura lor fizică (structura electronică) etc.

Cu toate acestea au rămas discutabile încă multe probleme dintre care amintim : mecanismul formării şi natura centrelor de grafitizare ; caracterul proceselor elementare ale procesului complex de grafitizare, care determină viteza grafitizării ; procesul elementar hotărîtor ; mecanismul şi esenţa fizică a unei serii de metode care accelerează grafitizarea şi sînt deja folosite în practică etc.

Cartea profesorului V. F. Zubarev prezintă un interes deosebit mai ales datorită faptului că tratează cu totul original, dintr-un nou punct de vedere, natura fazei cementitice şi rolul ei în procesul de grafitizare, adică una din cele mai discutate probleme în metalografia fontei.

Autorul arată de la bun început că majoritatea teoriilor existente acordă cementitei un rol pasiv, considerînd-o ca un izvor de alimentare cu carbon a austenitei sau a feritei în timpul grafitizării, şi nimic mai mult. Aprecierea incompletă a rolului cementitei duce la necunoaşterea unor fenomnene, puţin studiate şi, în primul rînd, a legilor obiective de accelerare a procesului de recoacere grafitizantă a fontelor albe.

Nu întîmplător, în practica turnătoriilor de fontă maleabilă, durata maleabilizării fontelor albe de cele mai multe ori, este de 80—150 ore.

Cartea recenzată, în cadrul celor 223 pagini cuprinde 4 capitole importante.

În capitolul I se analizează critic teoriile existente asupra grafitizării, stabilitatea termodinamică a cementitei şi problemele grafitizării aliajelor fier-carbon pure.

În capitolul II se tratează influenţa curburii suprafeţei de separare dintre faze, influenţa impurităţilor, gazelor şi tensiunilor interne asupra grafitizării, precum şi viteza reacţiei de descompunere a cementitei.

În acest capitol se explică o foarte interesantă ipoteză a autorului, privitoare la natura şi mecanismul de formare a centrelor de grafitizare, acestea din urmă fiind considerate ca produse de descompunere locală a cementitei.

Capitolul III explică baza ştiinţifică a metodelor de recoacere accelerată a fontelor albe (călirea iniţială, deformarea, pendularea în jurul punctului A_1, tratamentul chimico-termic etc.). În acelaşi timp se tratează pe larg stadiile ciclului întreg de recoacere, factorii care îi influenţează, precum şi procesul de îmbătrînire naturală şi artificială a fontei albe.

În capitolul IV se prezintă date în legătură cu procesul de grafitizare a oţelului (factorii care îl influenţează, defectele care iau naştere în timpul lui etc.).

Lucrarea se termină cu o valoroasă anexă, care reprezintă un interes deosebit, tratînd caracteristicile termodinamice ale cementitei, influenţa solubilităţii carbonului în austenită asupra energiei libere a cementitei şi calculul variaţiei acestei energii.

Bibliografia este bogată cuprinzînd lucrările cele mai reprezentative.

Cartea recenzată este foarte folositoare pentru specialiştii care lucrează în turnătoriile de fontă maleabilă, precum şi pentru cercetătorii şi cadrele didactice interesate în această problemă.

L. Sofroni

* * * Металлургия СССР 1917—1957 (Metalurgia U.R.S.S. 1917—1957) Металлургиздат, Москва, vol. I — 1958, 745 pag.; vol. II — 1959, 841 pag.

O contribuţie cu totul excepţională pusă la dispoziţia specialiştilor din toate ramurile de activitate metalurgică o prezintă tipărirea celor două volume intitulate : *Metalurgia U.R.S.S. (1917—1957)* sub redactarea acad. I. P. Bardin.

Aceste două volume conţin culegeri de articole deosebit de importante din domeniul siderurgiei şi metalurgiei neferoase din U.R.S.S. pînă în anul 1957.

Cea mai mare parte a problemelor tratate conţin multe elemente noi. De la început menţionăm necesitatea prezentării pentru specialiştii noştri a unora dintre aceste articole sub formă de conferinţe sau traduceri.

Articolele conţin date de mare importanţă privind dezvoltarea şi starea actuală a elaborării metalelor (atît feroase cît şi neferoase, inclusiv metale rare şi nobile) precum probleme privind laminarea în general şi laminarea ţevilor, forjarea şi presarea, turnarea, metalurgia pulberilor, producerea aliajelor grele şi uşoare a aliajelor refractare etc.

Toate acestea sînt însoţite de o serioasă fundamentare ştiinţifică pe baza teoriei proceselor metalurgice, a teoriei laminării, a teoriei cuptoarelor, metalografiei, metalurgiei fizice, metalochimiei, pirometriei etc.

În primul volum, acad. I. P. Bardin expune o situaţie comparativă a metalurgiei vechii Rusii faţă de alte ţări ale lumii şi se aminteşte de situaţia în care se găsea U.R.S.S. după primul şi al doilea război mondial.

În articolul acad. I. P. Bardin şi a cand. de ştiinţe economice V. V. Rikman intitulat *Siderurgia U.R.S.S. în anii puterii sovietice* se enumără enormele posibilităţi pe care le-a dat marea Revoluţie Socialistă din Octombrie poporului sovietic şi acestui sector de activitate.

Realizarea de bază a siderurgiei U.R.S.S., în primul plan cincinal a fost însuşirea celei mai înaintate tehnici de către marile uzine în construcţie de la Magnitogorsk, Kuzneţc, Krivoirog şi Zaporojstal.

Cel de-al treilea plan (1938—1942) a avut ca scop ca în decurs de 10—15 ani să depăşească cele mai importante ţări capitaliste în sensul măririi producţiei industriale pe cap de locuitor.

Refacerea siderurgiei U.R.S.S., a început a doua zi după terminarea războiului.

În cel de-al 6-lea plan cincinal siderurgia U.R.S.S., are sarcini deosebit de mari. În 1956, primul an din acest cincinal, producţia de fontă a fost de 35,8 mil. t, la oţel de 48,6 mil. t, iar la laminate de 37,8 mil. t.

În 1957 producţia de fontă a reprezentat 37 mil. t, iar cea de oţel 51 mil. t.

După datele existente, în următorii 15 ani U.R.S.S. va extrage 250—300 mil. t minereu de fier, şi va produce 75—85 mil. t fontă şi 100—120 mil. t oţel anual.

Succesele siderurgiei U.R.S.S. se bazează pe cercetări ştiinţifice multilaterale. Printr-o reţea ramificată de institute de cercetări, catedre din învăţământul superior şi laboratoare uzinale se duce o muncă neobosită pentru continua dezvoltare a progresului tehnicii.

Din artieolul prof. dr. L. M. Tilev şi ing. N. K. Leonidov cu titlul *Dezvoltarea tehnicii industriei furnalului* rezultă că succese importante în producţia de fontă de primă fuziune în U.R.S.S. se datoreşte nu numai construirii cuptoarelor de mare capacitate şi a reconstrucţiei celor vechi cu mărirea volumului util, ci şi introducerii unor măsuri eficiente care să îngăduie îmbunătăţirea folosirii volumului cuptorului cum ar fi : omogenizarea minereului, folosirea aglomeratului fondant, creşterea presiunii gazelor la gura de încărcare, utilizarea aerului îmbogăţit cu oxigen şi a aerului cu umiditate constantă, reglarea mersului furnalului prin metoda încărcării, folosirea aerului preîncălzit la temperaturi ridicate, automatizarea procesului din furnal etc.

În articolul *Bazele direcţiei intensificării procesului de furnal* de prof. V. V. Kondakov, se subliniază că o condiţie esenţială a dezvoltării metalurgiei o reprezintă contactul permanent dintre uzinele metalurgice, organizaţiile de proiectare şi instituţiile de cercetare. Se dezbat în adîncime probleme legate de studierea posibilităţilor de intensificare a proceselor de reducere din furnal.

Se menţionează că în unele cazuri de folosire a oxigenului în procesele de elaborare a ferosiliciului şi feromanganului, productivitatea furnalului a crescut cu 50%, iar gazele la conul de încărcare au avut 250°C.

Multe păreri deosebit de preţioase se desprind în acest sens şi din articolul acad. I. P. Bardin şi M. A. Sapovalov intitulat *Folosirea aerului îmbogăţit cu oxigen în furnale.*

În articolele privind dezvoltarea industriei oţelului în U.R.S.S., dezvoltarea tehnologiei oţelului Martin şi folosirea oxigenului în scopul intensificării procesului din cuptorul Martin, se subliniază şi se insistă asupra celor mai avansate procedee care trebuie introduse pentru sporirea producţiei de oţel, paralel cu mărirea calităţii materialelor refractare.

I. F. Kresnih şi P. A. Saharuk dezvoltă succint modul în care după tehnologii bine studiate se poate produce economic ferosiliciu, ferocrom, feromangan, ferotitan, ferovanadiu şi alte feroaliaje. În continuare, se face o enumerare a metodelor moderne aplicate în această problemă.

Metalurgia metalelor neferoase este bogat reprezentată de o serie de articole deosebit de interesante.

Articolele unor autori cunoscuţi la noi în ţară ca : D. M. Cijikov membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi prof. V. A. Glembotki tratează subiecte interesante privind aspectele practice ale dezvoltării sectorului neferos. Menţionăm aici *Metalurgia metalelor neferoase* şi *Îmbogăţirea minereurilor neferoase şi a metalelor rare*, în care se prezintă scheme de prelucrare introduse în practica industrială sau pe cale de a fi introduse, mărind cu mult productivitatea existentă. În articolul lui D. M. Cijikov se ridică probleme actuale pentru metalurgia neferoasă a U.R.S.S. Multe din aceste probleme ar putea servi drept orientare şi pentru noi.

Metalurgia cuprului, aluminiului, magneziului, titanului sînt amplu ilustrate de diferiţi autori.

Teme privind : metalurgia semiconductorilor, bazele teoretice ale metalurgiei metalelor rare, dezvoltarea teoriei zgurilor lichide în U.R.S.S. şi folosirea izotopilor radioactivi încheie primul volum al *Metalurgiei U.R.S.S. 1917—1957*.

Volumul al II-lea îmbrăţişează metalurgia prelucrătoare, precum şi tratamente termice şi termochimice.

Sub numele unor eminenţi oameni de ştiinţă cunoscuţi în literatura de specialitate, apar articole care ridică tehnica şi teoria laminării la un nivel deosebit de înalt, ca de exemplu, lucrările membrilor corespondenţi ai Academiei de Ştiinţe U.R.S.S., A. I. Ţelikov privind *Industria de laminate* şi I. M. Pavlov în legătură cu *Ştiinţa despre procesul laminării*.

Prof. A. I. Zinin în articolul *Tehnica forjării şi presării* enumeră o serie de caracteristici mai de seamă precum şi realizări mai importante ca de pildă, forjarea şi presarea arborilor cotiţi.

De asemenea, sînt prezentate articole privind realizările moderne în turnătorie şi metalurgia pulberilor.

Articolul prof. I. N. Kidin în metalurgie arată calea îmbunătăţirii tehnologiei tratamentului termic prin folosirea curenţilor de înaltă frecvenţă.

Pentru practică au o mare importanţă lucrările prof. A. P. Guliaev şi a ing. H. M. Golosman. Primul, tratînd despre *Prelucrarea termică şi chimico-termică a oţelului*, reuşeşte să îmbine consideraţiile teoretice cu aspectele practice. Cel de-al doilea tratează despre *Cuptoare termice şi de încălzire în U.R.S.S.* sub aspect practic imediat reliefînd îmbunătăţirile ce se pot aduce acestor agregate în scopul creşterii productivităţii.

Un sector deosebit de important este reprezentat prin articolul membrului corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. S. V. Vonsovski şi a prof. V. I. Arharov intitulat *Starea actuală a fizicii metalelor* în care se referă la bazele aplicării teoriei electronice a metalelor şi studierii proprietăţilor lor electronice, amintindu-se despre modelul mono- şi pluri-electronic al metalului şi reliefîndu-se aspectele studierii structurii metalelor.

M. G. Lozinski în articolul *Aparaturi şi metode noi metalografice în vid la temperaturi înalte* sînt prezentate studii de microstructuri, deformaţii şi ruperea metalelor la încălzire şi întindere.

P. K. Oşcepkov, în articolul *Problema utilizării radiaţiilor penetrante în metalurgie şi metalurgia fizică* insistă asupra defectoscopiei gama-betatronice a metalelor, precum şi asupra metodelor de analiză cu ajutorul spectroscopului de masă.

Se prezintă scheme şi fotografii de aparate şi metode noi privind lucrul cu iradieri de slabă intensitate.

Toate aceste metode vin în ajutorul controlului metalelor şi proceselor metalurgice mai ales astăzi cînd se impune controlul rapid continuu şi de serie.

Studiului aliajelor rezistente la temperaturi înalte i se consacră două articole a prof. K o r n i l o v, P r i a h i a şi M. L. B e r n s t e i n. Articolele prezintă un studiu aprofundat al posibilităţilor de îmbunătăţire a caracteristicilor fizico-mecanice ale acestor oţeluri.

În articolul acad. N. T. G u d ţ o v şi cand. în şt. tehnice L. D. M a ş t a k o v intitulat *Producerea oţelului slab aliat cu proprietăţi ridicate* se face un studiu de sinteză privind această problemă arătînd căile cele mai potrivite pentru a ajunge la cele mai bune rezultate.

M. Ispas

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul IV 1959

INDEX ALFABETIC

METALURGIE FIZICĂ

	Nr.	Pag.
BOLGIU O., Utilizarea în cercetarea ştiinţifică a unor proprietăţi electrice încă neremarcate ale materiei	4	477
CIORNOBROVKIN V. P., Cercetarea complexă a proprietăţilor fontelor	1	7
CORNEA I. şi ZĂMÎRCĂ ST., Transformări structurale de recoacere ale fontelor cu grafit nodular deformate plastic	2	181
DULĂMIŢĂ T., DRIMER D. şi FOKT E., Contribuţii la studiul compuşilor intermetalici cu proprietăţi semiconductoare de tipul $A^{II} B^{IV}$	4	511
PROTOPOPESCU M., DRIMER D., FOKT E. şi DULĂMIŢĂ T., Caracteristici semiconductoare la aliajele stibiu-zinc	1	33
PROTOPOPESCU M., DRIMER D. şi FOKT E., Caracteristici semiconductoare la aliajele cadmiu-stibiu	3	311
ROTENSTEIN B. şi DRĂGAN N., Descompunerea izotermă a austenitei în oţelul Arc 3	4	493
ROTENSTEIN B. şi DRĂGAN N., Susceptibilitatea oţelului supraîncălzit la fragilitatea reversibilă de revenire în funcţie de condiţiile tratamentului termic după austenitizarea secundară	2	127
ROTENSTEIN B. şi DRĂGAN N., Contribuţii la studiul recristalizării austenitei în oţelul supraîncălzit	3	295
SOFRONI L. şi COSNEANU C., Influenţa manganului asupra contracţiei fontelor cenuşii	1	21
SOFRONI L., CRIŞAN FR. şi COSNEANU C., Contribuţii la studiul înlocuirii fontei maleabile prin fontă modificată cu magneziu	2	139

SIDERURGIE

SOFRONI L., COSNEANU C. şi NICOLOIU E., Influenţa barbotării de gaz metan în fonta lichidă asupra proprietăţilor de turnare	4	25

METALURGIE EXTRACTIVĂ

	Nr.	Pag.
LUPU AL. şi GRIGORIU L., Studiul peletizării concentratelor plumboase . .	3	337

METALURGIE NEFEROASĂ

MANTEA ŞT., PETRESCU M. şi TRIŢĂ VENERA, Metodă pentru dozarea spectrografică a germaniului în cărbunii minerali	4	537
MANTEA ŞT., PETRESCU M. şi PETRESCU N., Prezenţa germaniului în unele huile şi ligniţi romîneşti	4	547
LUPU AL., Cu privire la utilizarea gazului metan în procesele de reducere a metalelor	4	561

METALURGIA PULBERILOR

CĂLUŞARU A. şi ATANASIU I., Mecanismul cuantic de formare a pulberilor metalice prin electroliza la densităţi ridicate de curent	3	365
DAN G., PROTOPOPESCU A. şi ŞTEFAN O., Cercetări asupra unor atmosfere de sinterizare pentru produse feroase, bazate pe arderea incompletă a gazului metan	2	189
DAN GEORGETA şi PROTOPOPESCU AURELIA, Folosirea rezistivităţii electrice ca măsură a gradului de sinterizare.	3	353
DOMŞA A. şi PALFALVI A., Cercetări în domeniul obţinerii pulberilor de fier tip Frem	1	59

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

BERCU S. DRĂGAN I. şi RIZESCU C., Cercetări asupra posibilităţii de deformare prin laminare a fontelor cu grafit nodular	1	73
FISCHGOLD R. şi DRĂGAN I., Contribuţii la studiul deformării bimetalelor prin laminare la cald	3	377

MATERII PRIME

BOLGIU O. şi DUMITRESCU A., Observaţii asupra dilataţiei cuarţului . .	4	587
BOLGIU O. şi FRUCHTER S., Asupra unor proprietăţi ale calcarelor, în legătură cu utilizarea lor în siderurgie	4	593

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

BOLGIU O. şi DUMITRESCU A., Roci argiloase indigene cu posibilităţi de folosire în locul bauxitei, în industria aluminiului	2	229
BOLGIU O., DUMITRESCU AURELIA şi FRUCHTER SIGNE, Observaţii asupra serpentinelor din sudul Banatului şi asupra posibilităţilor de valorificare a lor	3	391
BRANISKI AL., Betoane refractare cu ciment aluminos de bariu ca liant. . .	3	413

	Nr.	Pag.
HUBER PANU I. şi GEORGESCU B., Asupra ecuaţiilor cinetice ale indicilor tehnici ai flotaţiei	2	201
ION I. şi SÎRBU M., Posibilităţi de preparare a minereurilor de mangan din regiunea Vatra Dornei — Iacobeni pentru fabricarea feromanganului de calitate superioară	1	83
PLAXIN N. I. şi ŞAFEEV R. S., Asupra legăturii dintre neomogenitatea proprietăţilor superficiale şi repartiţia xantaţilor pe suprafaţa mineralelor sulfuroase	3	283
DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE		
DUMITRAŞCU P. şi ISPAS M., Procedee noi de extragere a fierului din minereuri şi cercetări romîneşti în acest domeniu	3	441
NOTE		
PANDELESCU C., Condiţii de aplicare a metodei cu suspensii grele la preconcentrarea unui minereu complex	2	245
INFORMAŢII		
DAN G., Aspecte ale metalurgiei pulberilor în institute de cercetări din Uniunea Sovietică	1	99
PANDELESCU C., Realizări ale ştiinţei sovietice în domeniul metalurgiei. Sesiunea de comunicări organizată de Centrul de cercetări metalurgice în cadrul Lunii Prieteniei Romîno-Sovietice	1	106
* * * Şedinţa trimestrială de comunicări ştiinţifice a Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.	3	463
* * * Vizita în ţara noastră a prof. A. A. Juhoviţki (U.R.S.S.)	3	465
* * * Vizita profesorului Ciau-Fi-Che	3	466
RECENZII		
ATANASIU I. A. şi FACSKO G., *Electrochimie. Principii teoretice.* Ed. tehnică (de *O. Ştefan Ivanciu*)	3	468
BLANPAIN EDOUARD, *Les outils en céramique* (Unelte ceramice). Éditions Eyrolles, Paris, 1958, 95 p. (de *A. Protopopescu*)	1	118
GREAVES R. H. şi WRIGHTON H., *Practical Microscopical Metallography* (Metalografie microscopică practică). Ed. a 4-a revăzută şi adăugită. Chapman & Hall, Londra, 1957, 221 p., 78 planşe şi 52 figuri (de *G. Dan*)	1	117
ХВОРИНОВ Н. И., *Кристаллизация и неоднородности стали* (Cristalizarea şi neomogenitatea oţelului). Машгиз, Москва, 1958, 392 p. (de *L. Sofroni* şi *C. Cosneanu*)	2	267

	Nr.	Pag.
GRÜNDER WERNER, *Arbeitsmethoden im Aufbereitungslaboratorium* (Metode de lucru în laboratorul de preparare a substanțelor minerale). Hermann Hübener Verlag. Abt. Technischer Verlag-Wilhelmshaven, Goslar, 1957, 514 p. (de *B. Georgescu* și *C. Pandelescu*)	2	261
HUGONY EUGENIO, *Metallurgia* (Metalurgia). U. Mursia etc., Edizioni A.P.E., Milano, 1959, 344 p. (de *A. Protopopescu*)	4	615
LARKE EUSTACE, *The rolling of strip, sheet and plate* (Laminarea benzilor și tablelor subțiri). Chapman-Hall, London, 1957, 412 p. (de *R. Fischgold*)	1	116
МИТРОФАНОВ С. И., *Селективная флотация* (Flotația selectivă). Металлургиздат, Москва, 1958, 762 p. (de *C. Pandelescu* și *B. Georgescu*) .	2	257
PIGNET J. L., *Méthodes non destructives pour l'étude et le contrôle des matériaux* (Metode nedestructive pentru studiul și controlul materialelor). 280 p. Éditions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 280 p., 107 fig., 7 tabl. (*Tr. Negrescu*)	2	255
PISEK FRANTISEK, *Nauk o materialu I* (Zpracovali doc. ing. Premysl Rys a doc. ing. dr. Mojmir Cenek), (Știința materialelor, tom. I, întocmită de doc. ing. dr. Premysl Rys și doc. ing. dr. Mojmir Cenek). Nakladatelstvi ceskoslovenske akademie ved, Praha, 1957, 754 p. (de *L. Sofroni*) .	3	467
ПЛАКСИН И. Н., *Металлургия благородных металлов* (Metalurgia metalelor prețioase). Изд. Металлургиздат, Москва, 1958, 366 p. (de *Gh. Vanci*)	2	255
PFANN WILLIAM G., *Zone Melting* (Metoda zonei topite). Ed. John Wiley and Sons, Inc. — New York, 1958, 236 p. (de *Tr. N.*)	4	611
САМСОНОВ Г. В., *Силициды и их использование в технике* (Siliciurile și folosirea lor în tehnică). Ed. Academiei de Științe a R. S. S. Ucrainene, Kiev, 1959, 204 p. (de *Marius Protopopescu*)	4	616
SOURDILLON ANDRÉ, *Traitement thermique des aciers de construction* (Tratamentul termic al oțelurilor de construcție). Éditions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 361 p. (de *N. Drăgan*)	4	611
ЗУБАРЕВ В. Ф., *Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали* (Bazele teoretice ale grafitizării fontei și oțelului). Машгиз, Москва, 1957 (de *L. Sofroni*)	4	617
* * * *Железорудные месторождения СССР* (Zăcămintele de minereu de fier din U.R.S.S.). Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1957, 560 p. . .	1	111
* * * *Höganäs Iron Powder Handbook* (Manualul Höganäs de metalurgia pulberilor de fier). Vol. I. *Basic information on Iron Powder Metallurgy* (Informații de bază asupra metalurgiei pulberilor de fier). Edited by Sven I. Hulthen, Metallurgist and sales manager, 1957—1958, 406 p. . . .	1	113
* * * *Вопросы обработки металлов давлением* (Probleme de prelucrare a metalelor prin presiune). Изд. Акад. Наук СССР, 1958, 85 p.	1	115
* * * *Затвердевание металлов* (Solidificarea metalelor. Lucrările celei de-a doua consfătuiri cu privire la teoria proceselor de turnare). Академия Наук СССР (под редакцией проф. Б. Б. Гуляева). Машгиз, Москва, 1958, 532 p.	2	264

	Nr.	Pag.
. * . *Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений. Труды VI всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов* (Teoria şi practica protecţiei contra coroziunii construcţiilor subterane. Lucrările celei de-a şasea consfătuiri unionale pentru coroziunea şi protecţia metalelor). Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1958, 273 p., 164 fig.	2	268
. * . *Труды всесоюзного совещания по борьбе с морской коррозией металлов* (Lucrările Conferinţei Unionale pentru lupta împotriva coroziunii marine a metalelor). Азернефтнешр Баку, 1958, 520 p., 192 fig.	2	270

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том IV 1959

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

	№	Стр.
БОЛДЖИУ ОВИДИУ, Использование в научных исследованиях некоторых еще не отмеченных электрических свойств материи	4	477
ДУЛЭМИЦЭ Т., ДРИМЕР Д. и ФОКТ Э., К исследованию интерметаллических соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами типа $A^{II} B^{IV}$	4	511
КОРНЯ И. и ЗЭМЫРКЭ Ш., Структурные превращения чугунов с шаровидным графитом в результате отжига после пластической деформации	2	181
ПРОТОПОПЕСКУ М., ДРИМЕР Д., ФОКТ Э. и ДУЛЭМИЦЭ Т., Полупроводниковые характеристики сплавов Sb-Zn	1	33
ПРОТОПОПЕСКУ М., ДРИМЕР Д. и ФОКТ Э., Полупроводниковые свойства сплавов кадмий-сурьма	3	311
РОТЕНШТЕЙН БУЦУ и ДРЭГАН НИКОЛАЕ, Склонность перегретой стали к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от условий термообработки после вторичной аустенитизации	2	127
РОТЕНШТЕЙН Б. и ДРЭГАН Н., О перекристализации аустенита перегретой стали	3	295
РОТЕНШТЕЙН Б. и ДРЭГАН М., Изотермическое разложение аустенита в пружинно-рессорной стали Arc 3	4	493
СОФРОНИ Л. и КОШНЯНУ К., Влияние марганца на усадку серых чугунов	1	21
СОФРОНИ Л., КРИШАН Ф. и КОСНЯНУ К., Исследование возможности замены ковкого чугуна чугуном, модифицированным магнием	2	139
ЧЕРНОБРОВКИН В. П., Комплексное исследование свойств чугунов	1	7

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

СОФРОНИ Л., КОШНЯНУ К. и НИКОЛОЮ Е., Влияние продувания метаном жидкого чугуна на его линейные свойства	4	25

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

	№	Стр.
ЛУПУ А. и ГРИГОРИУ Л., Исследование грануляции свинцовых концентратов	3	337

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ЛУПУ А., Об использовании метана в процессах восстановления металлов	4	561
МАНТЯ Ш., ПЕТРЕСКУ Н. и ТРИЦЭ В., Метод спектрографического определения количества германия в ископаемых углях	4	537
МАНТЯ Ш., ПЕТРЕСКУ М. и ПЕТРЕСКУ Н., Присутствие германия в некоторых каменных углях и лигнитах Румынии	4	547

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ДАН Г., ПРОТОПОПЕСКУ А. и ШТЕФАН О., Исследование влияния атмосфер, полученных в результате неполного сгорания природного газа (метана) на спекание прессованных железных порошков	2	189
ДАН Г. и ПРОТОПОПЕСКУ А., Удельное электросопротивление как мера степени спекания	3	353
ДОМША А. и ПАЛФАЛВИ А., Исследования в области изготовления железного порошка типа Фрем	1	59
КЭЛУШАРУ А. и АТАНАСИУ И., Квантовый механизм образования порошковых металлов в процессе электролиза при повышенных плотностях тока	3	365

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

ДРЭГАН И. и РИЗЕСКУ К., Исследования возможности деформирования чугунов с шаровидным графитом путем прокатки	1	73
ФИШГОЛЬД Р. и ДРЭГАН И., К исследованию деформации биметаллов при горячей прокатке	3	377

СЫРЬЕ

БОЛДЖИУ ОВИДИУ и ДУМИТРЕСКУ АУРЕЛИЯ, Замечания о расширении кварца	4	587
БОЛДЖИУ ОВИДИУ и ФРУХТЕР СИГНЕ, О некоторых свойствах известняков в связи с использованием их в черной металлургии	4	593

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

БОЛДЖИУ ОВИДИУ и ДУМИТРЕСКУ АУРЕЛИЯ, Возможность использования отечественных глинистых пород в качестве заменителя боксита в алюминиевой промышленности	2	229
БОЛДЖИУ ОВИДИУ, АУРЕЛИЯ ДУМИТРЕСКУ и СИГНЕ ФРУХТЕР, О серпентинах южного Баната и возможностях их использования	3	391

	№	Стр.
БРАНИСКИЙ А., Огнеупорные бетоны с глиноземисто-бариевым цементом в качестве вяжущего	3	413
ИОН И. и СЫРБУ М., Возможность обогащения марганцевых руд из района Ватра-Дорней — Якобени для использования в производстве высококачественного ферромарганца	1	83
ПЛАКСИН И. Н. и ШАФЕЕВ Р. С., О взаимосвязи неоднородности поверхностных свойств с распределением ксантогената по поверхности сульфидных минералов	3	283
ХУБЕР ПАНУ И. и ДЖЕОРДЖЕСКУ БУЖОР, О кинетических уравнениях технических показателей флотации	2	201
ДИСКУССИИ И НОВЫЕ ВОПРОСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ		
ДУМИТРАШКУ П. и ИСПАС М., Новые методы добычи железной руды и румынские исследования в этой области	3	441
ЗАМЕТКИ		
ПАНДЕЛЕСКУ К., Условия применения методов тяжелой суспензии для предварительной концентрации комплексной руды	2	245
ИНФОРМАЦИИ		
ДАН Г., Некоторые изучения порошковой металлургии в научно-исследовательских институтах Советского Союза	1	99
ПАНДЕЛЕСКУ К., Достижения советской науки в области металлургии. Научная сессия Центра металлургических исследований, посвященная месячнику румыно-советской дружбы	1	106
. * . Визит проф. А. А. Жуховицкого (СССР) в Румынскую Народную Республику	3	465
. * . Визит проф. Чиау-Фи-Ке	3	466
. * . Квартальное научное заседание Центра металлургических исследований Академии РНР	3	463
РЕЦЕНЗИИ		
ATANASIU I. A. şi FACSKO G., Electrochimie. Principii teoretice. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958, 531 стр, 175 рис. (*О. Штефан-Иванчиу*)	3	468
BLANPAIN EDOUARD, Les outils en céramique. Editions Eyrolles, Paris, 1958, 95 стр. (*А. Протопопеску*)	1	118
GREAVES R. H. şi WRIGHTON H., Practical Microscopical Metallography. Chapman & Hall, Londra, 1957, 221 стр., 78 вкл., 52 рис. (*Г. Дан*)	1	117
GRÜNDER WERNER, Arbeitsmethoden im Aufbereitungslaboratorium. Hermann Hübener Verlag, Abt. Technischer Verlag Wilhelmshaven, Goslar, 1957, 514 стр. (*Б. Джеорджеску* и *К. Панделеску*)	2	261
ЗУБАРЕВ В. Ф., Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали	4	617

	№	Стр.
LARKE EUSTACE, The rolling of strip, sheet and plate. Chapman & Hall, London, 1957, 412 стр. (*Р. Фишгольд*)	1	116
МИТРОФАНОВ С. И., Селективная флотация, Металлургиздат, Москва, 1958, 726 стр. (*К. Панделеску* и *Б. Джеорджеску*)	2	257
PIGNET J. L., Méthodes non destructives pour l'étude et le contrôle des matériaux. 280 стр. Editions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 107 рис., 7 вкл., 21 см x 27 см (*Т. Негреску*)	2	255
PISEK FRANTISEK, Nauka o materialu I (Zpracovali doc. ing. Premysl Rys a doc. ing. dr. Mojmir Cenek. Nakladatelstvi ceskoslovenske akademie ved, Praha, 1957, 754 стр. (*Л. Софрони*)	3	467
ПЛАКСИН И. Н., Металлургия благородных металлов. Изд. Металлургиздат, Москва, 1958, 366 стр. (*К. Панделеску* и *Б. Джеорджеску*)	2	255
PFANN WILLIAM G., Zone melting	4	611
САМСОНОВ Г. В., Силициды и их использование в технике	4	616
SOURDILLON ANDRÉ, Traitement thermique des aciers de construction	4	611
ХВОРИНОВ Н. И., Кристаллизация и неоднородности стали, Машгиз, Москва, 1958, 392 стр. (*Л. Софрони* и *К. Косняну*)	2	267
HUGONY EUGENIO, Metallurgia	4	615
* * Вопросы обработки металлов давлением. Изд. Акад. Наук СССР, 1958, 85 стр. (*Р. Фишгольд*)	1	115
* * Железнорудные месторождения СССР. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1957, 560 стр. (*М. Испас*)	1	111
* * Затвердевание металлов. Машгиз, Москва, 1958, 532 стр. (*Л. Софрони*)	2	264
* * Металлургия СССР 1917—1957	4	618
* * Полупроводники в науке	4	612
* * Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений. Труды VI всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1958, 273 стр., 164 рис. (*Н. Корня* и *Ш. Замырка*)	2	268
* * Труды всесоюзного совещания по борьбе с морской коррозией металлов. Азернефтнешр Баку, 1958, 520 стр., 194 рис. (*И. Корня* и *Ш. Замырка*)	2	270
* * Höganäs Iron Powder Handbook. Vol. I. Basic information on Iron Powder Metallurgy. Edited by Sven I. Hulthen, metallurgist and sales manager, 1957—1958, 406 стр. (*Г. Дан*)	1	113

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome IV 1959

INDEX ALPHABÉTIQUE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

	N°	Page
BOLGIU O., Utilisation dans la recherche scientifique de certaines propriétés électriques de la matière, pas encore signalées	4	477
CORNEA I. et ZĂMÎRCĂ ŞT., Transformations structurales de recuit des fontes à graphite nodulaire plastiquement déformées	2	181
DULĂMIŢĂ T., DRIMER D. et FOKT E., Contribution à l'étude des composés intermétalliques à propriétés semi-conductrices du type $A^{II} B^{IV}$	4	511
PROTOPOPESCU M., DRIMER D., FOKT E. et DULĂMIŢĂ T., Caractéristiques de semi-conducteurs des alliages antimoine-zinc	1	33
PROTOPOPESCU M., DRIMER D. et FOKT E., Caractéristiques de semi-conducteurs des alliages cadmium-antimoine	3	311
ROTENSTEIN B. et DRĂGAN N., Décomposition isotherme de l'austénite dans l'acier Arc 3	4	493
ROTENSTEIN B. et DRĂGAN N., Susceptibilité de l'acier surchauffé à la fragilité réversible de revenu, en fonction des conditions du traitement thermique, après austénitisation secondaire	2	127
ROTENSTEIN B. et DRĂGAN N., Contribution à l'étude de la recristallisation de l'austénite dans l'acier surchauffé	3	295
SOFRONI L. et COSNEANU C., Influence du manganèse sur la contraction des fontes grises	1	21
SOFRONI L., CRIŞAN FR. et COSNEANU C., Contribution à l'étude du remplacement de la fonte malléable par la fonte modifiée au magnésium	2	139
TCHIORNOBROVKINE V. P., Étude complexe des propriétés des fontes	1	7

SIDÉRURGIE

SOFRONI L., COSNEANU C. et NICOLOIU E., Influence du barbotage du gaz méthane dans la fonte liquide, sur les propriétés de coulée	1	25

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

	N°	Page
LUPU AL. et GRIGORIU L., Étude de la pelletisation des concentrés plombeux	3	337

MÉTALLURGIE DES MÉTAUX NON FERREUX

MANTEA ŞT., PETRESCU M. et TRIŢĂ VENERA, Méthode pour le dosage spectrographique du germanium dans les charbons minéraux	4	537
MANTEA ŞT., PETRESCU M. et PETRESCU N., Présence du germanium dans certaines houilles et lignites roumains	4	547
LUPU AL., Sur l'utilisation du gaz méthane dans les processus de réduction des métaux	4	561

MÉTALLURGIE DES POUDRES

CĂLUŞARU A. et ATANASIU I., Mécanisme quantique de la formation des poudres métalliques par électrolyse, à des densités de courant élevées	3	365
DAN G., PROTOPOPESCU A. et ŞTEFAN O., Recherches sur quelques atmosphères de frittage pour les produits ferreux, basées sur une combustion incomplète du méthane	2	189
DAN G. et PROTOPOPESCU A., La résistivité électrique en tant que mesure du degré de frittage	3	353
DOMŞA A. et PÁLFALVI A., Recherches dans le domaine de la production des poudres de fer du type Frem	1	59

TRAVAIL DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

DRĂGAN I. et RIZESCU C., Recherches sur les possibilités de déformation par laminage des fontes à graphite nodulaire	1	73
FISCHGOLD R. et DRĂGAN I., Contribution à l'étude de la déformation des bimétaux par laminage à chaud	3	377

MATIÈRES PREMIÈRES

BOLGIU O. et FRUCHTER SIGNE, De certaines propriétés des calcaires et de leur utilisation en sidérurgie	4	593
BOLGIU O. et DUMITRESCU AURELIA, Remarques sur la dilatation du quartz	4	587

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

BOLGIU O. et DUMITRESCU AURELIA, Roches argileuses indigènes qui pourraient remplacer la bauxite dans l'industrie de l'aluminium	2	229
BOLGIU O., DUMITRESCU A. et FRUCHTER S., Remarques sur les serpentines du Banat du Sud et les possibilités de leur mise en valeur	3	391
BRANISKI AL., Bétons réfractaires à ciment alumineux de baryum comme liant	3	413

	N°	Page
HUBER PANU I. et GEORGESCU B., Sur les équations cinétiques des indices techniques de la flottation	2	201
ION I. et SÎRBU M., Possibilités d'utiliser les minerais de manganèse de la région de Vatra Dornei — Iacobeni à la fabrication du ferromanganèse de qualité supérieure	1	83
PLAXINE I. N. et CHAFEEV R. S., De la relation entre la non-homogénéité des propriétés superficielles et la répartition des xanthates à la surface des minéraux sulfureux	3	283
DISCUSSIONS ET PROBLÈMES ACTUELS DE MÉTALLURGIE		
DUMITRAŞCU P. et ISPAS M., Procédés nouveaux d'extraction du fer des minerais et recherches effectuées en Roumanie à ce sujet	3	441
NOTES		
PANDELESCU C., Conditions d'application de la méthode aux suspensions lourdes à la préconcentration d'un minerai complexe	2	245
INFORMATIONS		
DAN G., Aspects de la question de la métallurgie des poudres examinés dans les instituts de recherche d'U.R.S.S.	1	99
PANDELESCU C., L'apport de la science soviétique dans le domaine de la métallurgie. Session de communications organisée par le Centre de recherches métallurgiques de l'Académie de la R.P.R. à l'occasion du Mois de l'amitié roumano-soviétique	1	106
* * * Séance trimestrielle de communications scientifiques au Centre de recherches métallurgiques de l'Académie de la R.P.R.	3	463
* * * Visite en Roumanie du professeur A. A. Joukhovitski (U.R.S.S.)	3	465
* * * Visite en Roumanie du professeur Tchaou-Fi-Tché	3	466
COMPTES RENDUS		
ATANASIU I. A. et FACSKO G., *Electrochimie. Principii teoretice.* Ed. tehnică, Bucureşti, 1958, 531 p., 175 fig. (*O. Ştefan Ivanciu*)	3	468
BLANPAIN ÉDOUARD, *Les outils en céramique.* Éditions Eyrolles, Paris, 1958, 95 p. (*A. Protopopescu*)	1	118
GREAVES R. H. et WRIGHTON H., *Practical Microscopical Metallography.* Chapman & Hall, London, 1957, 221 p., 78 planches, 52 fig. (*G. Dan*)	1	117
GRÜNDER WERNER, *Arbeitsmethoden im Aufbereitungslaboratorium.* Hermann Hübener Verlag, Abt. Technischer Verlag Wilhelmshaven, Goslar, 1957, 514 p. (*B. Georgescu* et *C. Pandelescu*)	2	261

	Nº	Page
HUGONY EUGENIO, *Metallurgia*. U. Mursia etc., Edizioni A.P.E., Milano, 1959, 344 p. (*A. Protopopescu*)	4	615
ЗУБАРЕВ В. Ф., *Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали*	4	617
LARKE EUSTACE, *The rolling of strip, sheet and plate*. Chapman & Hall, London, 1957, 412 p. (*R. Fischgold*)	1	116
МИТРОФАНОВ С. И., *Селективная флотация*. Металлургиздат, Москва, 1958, 726 p. (*C. Pandelescu* et *B. Georgescu*)	2	257
PIGNET J. L., *Méthodes non destructives pour l'étude et le contrôle des matériaux*. Éditions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 280 p., 107 fig., 7 tabl. (*Tr. Negrescu*)	2	255
PISEK FRANTISEK, *Nauka o materialu I* (Zpracovali doc. ing. Premysl Rys a doc. ing. dr. Mojmir Cenek. Nakladatelstvi ceskoslovenske akademie ved, Praha, 1957, 754 p. (*L. Sofroni*)	3	467
ПЛАКСИН И Н., *Металлургия благородных металлов*. Изд. Металлургиздат, Москва, 1958, 366 p. (*Gh. Vanci*)	2	255
PFANN WILLIAM G., *Zone melting*. Ed. John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1958, 236 p. (*Tr. N.*)	4	611
САМСОНОВ Г. В., *Силициды и их использование в технике*	4	616
SOURDILLON ANDRÉ, *Traitement thermique des aciers de construction*. Éditions de la Revue d'Optique, Paris, 1957, 361 p. (*N. Drăgan*)	4	611
ХВОРИНОВ Н. И., *Кристаллизация и неоднородности стали*. Машгиз, Москва, 1958, 392 p. (*L. Sofroni* et *C. Cosneanu*)	2	267
* * * *Вопросы обработки металлов давлением*. Изд. Акад. Наук СССР, 1958, 85 p. (*R. Fischgold*)	1	115
* * * Железорудные месторождения СССР. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1957, 560 p. (*M. Ispas*)	1	111
* * * Затвердевание металлов. Машгиз, Москва, 1958, 532 p. (*L. Sofroni*)	2	264
* * * Металлургия СССР 1917—1957	4	618
* * * Полупроводники в науке	4	612
* * * Теория и практика противокоррозионной защиты подземных сооружений. Труды VI всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1958, 273 p., 164 fig. (*I. Cornea* et *St. Zămîrcă*)	2	268
* * * *Труды всесоюзного совещания по борьбе с морской коррозией металлов*. Азернефтнешр Баку, 1958, 520 p., 194 fig. (*I. Cornea* et *St. Zămîrcă*)	2	270
* * * *Höganäs Iron Powder Handbook*. Vol. I. Basic information on Iron Powder Metallurgy. Edited by Sven I. Hulthen, metallurgist and sales manager, 1957—1958, 406 p. (*G. Dan*)	1	113

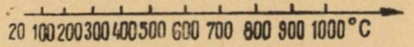
ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1963

Pentru a vă asigura o colecție completă și primirea la timp a revistei, reînnoiți abonamentul Dvs. pentru 1960.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POȘTALE, AGENȚIILE POȘTALE, PRIN FACTORII POȘTALI ȘI DIFUZORII VOLUNTARI DIN ÎNTREPRINDERI ȘI INSTITUȚII.

ERATĂ

Pag.	rîndul	în loc de:	se va citi:
481	11 de jos	800 790	790 800
520	19	... 7 septembrie ...	... 28 aprilie ...
între 530 — 531	fig. 2	*a)* *b)*	*b)* *a)*
597	la pl. II	scara temperaturilor este	



c. 4196

Din

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

au apărut:

anul I, 1956, 2 n-re (a 5 lei);
anul II, 1957, 4 n-re (nr. 1—2, dublu, 10 lei; nr. 3 şi 4, a 5 lei);
anul III, 1958, 4 n-re (a 6 lei);
anul IV, 1959, primele 3 n-re (a 6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poştă, prin

LIBRĂRIA ACADEMIEI R. P. R.

Bucureşti, Calea Victoriei nr. 27

Numerele curente se găsesc de vînzare la orice librărie ştiinţifică din ţară.

Abonamentele se fac la oficiile poştale, prin factorii poştali şi difuzorii voluntari din întreprinderi şi instituţii.

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de abonamente se fac prin Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior „CARTIMEX" I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau Căsuţa poştală 134—135, Bucureşti.

I. P. 2 - 4196

Lei 6.—